

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

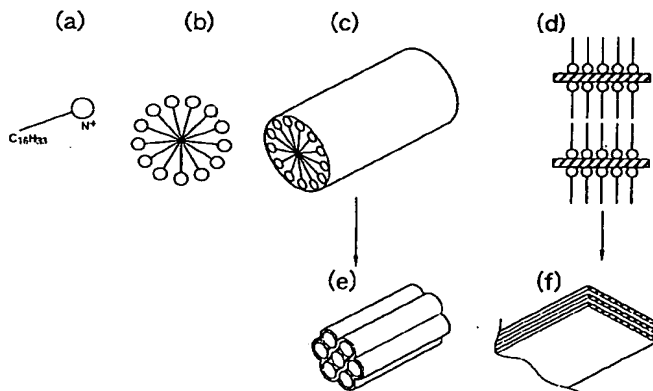
(10) 国際公開番号  
WO 03/003440 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/316, 21/768 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06508 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奥 良彰 (OKU, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒615-8585 京都府 京都市 右京区 西院 溝崎町 2 1 番地 ローム株式会社内 Kyoto (JP). 西山 憲和 (NISHIYAMA, Norikazu) [JP/JP]; 〒560-0055 大阪府 豊中市 柴原町 1-8-4 3-3 0 7 Osaka (JP). 上山 惟一 (UEYAMA, Korekazu) [JP/JP]; 〒665-0803 兵庫県 宝塚市 花屋敷 つつじガ丘 6-2 8-3 0 7 Hyogo (JP).
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-198964 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP  
特願2001-198965 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP  
特願2001-198944 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP  
特願2001-198943 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP  
特願2001-198990 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ローム株式会社 (ROHM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒615-8585 京都府 京都市 右京区 西院 溝崎町 2 1 番地 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 半導体装置およびその製造方法



(57) Abstract: An insulation film low in permittivity and high in mechanical strength is provided. The cyclic auto-agglomerate of a surfactant is formed from a precursor solution containing a silica derivative and a surfactant. Then, the surfactant is completely pyrolyzed and removed to form an inorganic insulation film comprising a cyclic porous structure oriented to be parallel to the surface of a substrate or containing laminar cylindrical holes.

(57) 要約:

WO 03/003440 A1

誘電率が低くかつ機械的強度の強い絶縁膜を提供する。シリカ誘導体と界面活性剤を含んだ前駆体溶液から界面活性剤の周期的な自己凝集体を形成する。その後、界面活性剤を完全に熱分解除去して、基板表面に平行となるように配向せしめられたあるいは層状の円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造を具備してなる無機絶縁膜を形成する。



添付公開書類:  
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

### 半導体装置およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は半導体装置およびその製造方法に係り、特に低誘電率の無機誘電体膜に関する。

#### 背景技術

半導体装置の高速化・低消費電力化には、層間絶縁膜の低誘電率化が重要な課題である。そして低誘電率化を目的として種々の工夫がなされている。

従来の半導体装置では、層間絶縁膜の低誘電率化にあたり、

- (1) 無機絶縁膜であるシリカ膜にフッ素を添加する。
- (2) 母体材料として低誘電率である有機絶縁材料を形成する。
- (3) 意図的にポーラスな膜を形成する。

などの方法が提案されている。

しかしながら、(1)の方法の場合、絶縁膜の耐熱性が劣化するために、元素比でせいぜい数%しか添加できない。このため、比誘電率は従来のシリカ系層間絶縁膜よりも10%から15%しか低減することが出来ないという問題がある。

また(2)の方法の場合、有機材料であるために耐湿性が従来のシリカ系層間絶縁膜よりも格段に劣化し、半導体素子の信頼性低下につながるという問題がある。

さらにまた(3)の場合、ポーラスな構造がランダムであるために層間絶縁膜の機械的強度が著しく低下し、パッケージングに際し、破損しやすく、半導体素子の信頼性低下の原因となっていた。

また、ポーラスな構造が閉じていない場合が多く。ポーラスな構造が閉じていないと層間絶縁膜の耐湿性が著しく低下し、半導体素子の信頼性低下の原因となっていた。

さらにまた、半導体装置の微細化および高集積化が進むにつれて配線層間の容量のみならず配線間容量も深刻な問題となっている。

このように従来の絶縁膜では、十分に誘電率を下げることができず、また、機械的強度も充分でないという問題があった。

#### 発明の概要

本発明は前記実情に鑑みてなされたもので、誘電率が低くかつ機械的強度の強い絶縁膜を提供することを目的とする。

さらにまた、半導体装置の微細化および高集積化に際しても配線層間の容量および配線間容量両方を低減することのできる半導体装置を提供することを目的とする。

そこで本発明では、基板表面に形成され、空孔率50%以上の無機絶縁膜を含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、空気の誘電率は低いためフッ素を添加したりするよりもさらに誘電率を低下せしめることができ、絶縁膜の極限的な低誘電率化をはかることが可能となる。

望ましくは、基板表面に形成され、前記無機絶縁膜の空孔が配向性を具備していることを特徴とする。

かかる構成によれば、空孔が配向性をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。

望ましくは、基板表面に形成され、2種以上の周期的ポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、空気の誘電率は低いため、さらに誘電率を低下せしめることができ、絶縁膜の極限的な低誘電率化をはかることが可能となり、また複数種の周期的ポーラス構造を有するため、ポアの開口部をドメインで互いに閉じるかたちにすることができ、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインと、基板表面に垂直な方向に層状の空孔が周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインとが繰り返して配列されていることを特徴とする。

かかる構成によれば、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポ

ーラス構造ドメインと、基板表面に垂直な方向に層状の空孔が周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインとが繰り返し配列されているため、特に層間絶縁膜として用いる場合には、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。また、均一な電気的特性を得ることが可能となる。

また、ドメイン毎に異なる方向にポーラス構造が配向しているため、空孔の開口部を互いに閉じることが可能になり、緻密な膜の耐湿性と同程度の優れた耐湿性を有し、かつ周期構造により機械的強度にも優れた究極的に低い誘電率をもつ低誘電率薄膜を得ることが可能となる。さらにまた、層間の空間を隣接する層が支えることで、通常不安定と考えられる層状の周期的ポーラス形状を安定かつ優れた機械的強度で構築することが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメイン層と、層状の空孔が基板表面に平行に周期的に配列された第2のポーラス構造ドメイン層とが基板表面に平行に繰り返し積層されていることを特徴とする。

かかる構成によれば、上記効果に加え、特に層間絶縁膜として用いる場合には、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ極めて信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、半導体基板または半導体基板上に形成された第1層配線導体と、第2層配線導体との間に介在せしめられる層間絶縁膜であることを特徴とする。

かかる構成によれば、低容量絶縁膜を形成することができるため、寄生容量の低減をはかり、半導体装置の高速化を図ることが可能となる。

望ましくは、前記層間絶縁膜は、前記第1層配線導体上に形成され、前記第1層配線導体にコンタクトするようにコンタクトホールを有す

る第 1 の層間絶縁膜領域と、前記第 1 の層間絶縁膜上に形成される第 2 層配線導体の配線間領域に充填される第 2 の層間絶縁膜とからなり、前記第 1 の層間絶縁膜は、層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインから構成されることを特徴とする。

かかる構成によれば、コンタクトホールを囲む領域では層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインを構成しているため、層間の容量を低減することができる。

また望ましくは、層間絶縁膜は、前記第 1 層配線導体上に形成され、前記第 1 層配線導体にコンタクトするようにコンタクトホールを有する第 1 の層間絶縁膜領域と、前記第 1 の層間絶縁膜上に形成される第 2 層配線導体の配線間領域に充填される第 2 の層間絶縁膜とからなり、前記第 1 の層間絶縁膜は、層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインから構成されるとともに、前記第 2 の層間絶縁膜は円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメインから構成されることを特徴とする。

かかる構成によれば、コンタクトホールを囲む領域では層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインを構成しているため、層間の容量を低減することができる一方、線間絶縁膜を構成する上層配線領域では横方向に円柱状の空孔が配列されているため、横方向の容量がより低減される。また望ましくは、円柱状の空孔の配列方向が配線方向と平行となるように配向した第 1 のポーラス構造ドメインを用いることにより、配線間の短絡の問題もなく、信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

また望ましくは、前記層間絶縁膜は、前記第 1 層配線導体上に形成され、前記第 1 層配線導体にコンタクトするようにコンタクトホールを有する第 1 の層間絶縁膜と、前記第 1 の層間絶縁膜上に形成される第 2 層配線導体の配線間領域に充填される第 2 の層間絶縁膜とからなり、前記第 1 の層間絶縁膜は、前記基板表面に平行となるように形成された層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメイン

から構成されるとともに、前記第 2 の層間絶縁膜は前記基板表面にほぼ垂直となるように形成された層状の空孔が周期的に配列された第 3 のポーラス構造ドメインから構成されることを特徴とする。

かかる構成によれば、コンタクトホールを囲む領域では層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインを構成しているため、層間の容量を低減することができる一方、線間絶縁膜を構成する上層配線領域では層状の空孔が基板表面にほぼ垂直となるように周期的に配列されているため、横方向の容量がより低減され、また配線間の短絡の問題もなく、信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

本発明の半導体装置の製造方法では、層間絶縁膜の製造工程が、シリカ誘導体と界面活性剤を含み、空孔が周期的に配列されるような第 1 の組成比をもつように第 1 の前駆体溶液を生成する工程と、シリカ誘導体と界面活性剤を含み、空孔が周期的に配列されるような第 2 の組成比をもつように第 2 の前駆体溶液を生成する工程と、前記第 1 及び第 2 の前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程と、前記予備架橋工程で架橋反応の開始された前記第 1 及び第 2 の前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記第 1 及び第 2 の前駆体溶液が接触せしめられた基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含み絶縁膜を形成するようにしたことを特徴とする。

かかる構成によれば、極めて制御性よく機械的強度に優れ究極的に低い誘電率をもつ絶縁膜を提供することが可能となる。また、円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメイン層と、層状の空孔が基板表面に平行に周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメイン層とが基板表面に平行に繰り返し積層されている層間絶縁膜など、2 種以上の異なる周期的構造を有する層間絶縁膜を容易に形成することが可能となる。

また低温下での形成が可能であるため、集積回路の層間絶縁膜として用いる場合にも下地に影響を与えることなく信頼性の高い絶縁膜を

形成することが可能となる。500℃以上の加熱工程を得ることなく形成することができるため、アルミニウム配線を用いる場合にも適用可能である。

また、液体の接触によって形成することができるため、微細な領域にも高精度のパターン形成を行うことが可能であるため、信頼性の向上を図ることが可能となる。

さらにまた、前駆体溶液の濃度を調整することにより空孔度は適宜変更可能であり、極めて作業性よく所望の誘電率の絶縁体薄膜を形成することが可能となる。

また本発明の方法では、前記第1及び第2の前駆体溶液を基板表面に接触させたのちに、予備架橋反応を開始するようにしたことを特徴とする。

かかる方法によれば、容易に効率よく空孔が2種以上の周期性をもって形成された無機絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、基板を前記第1および第2の前駆体溶液に順次繰り返し浸せきする工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく、異なるポーラス構造ドメインの積層された低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また望ましくは、前記接触工程は、基板を前記第1の前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程と前記第2の前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程とを含むことを特徴とする。

また望ましくは、前記接触工程は、前記第1および第2の前駆体溶液を基板上に順次繰り返し塗布する工程であることを特徴とする。

更に望ましくは、前記接触工程は、前記第1および第2の前駆体溶液を基板上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、膜厚や空孔率を容易に調整可能であり、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基



板表面に平行となるように配向せしめられた円柱状の空孔を含み空孔率50%以上の周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする。

かかる構成によれば、基板表面に平行となるように空孔が配向せしめられているため、基板表面に垂直な方向で均一に低誘電率をもつことになり、特に層間絶縁膜として用いる場合には、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

望ましくは、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインが複数含まれており、隣接する各ポーラス構造ドメインは互いに異なる方向に配向していることを特徴とする。

かかる構成によれば、ドメイン毎に異なる方向にポーラス構造が配向しているため、空孔の開口部を互いに閉じることが可能になり、緻密な膜の耐湿性と同程度の優れた耐湿性を有し、かつ周期構造により機械的強度にも優れた究極的に低い誘電率をもつ低誘電率薄膜を得ることが可能となる。さらにまた、層間の空間を隣接する層が支えることで、通常不安定と考えられる層状の周期的ポーラス形状を安定かつ優れた機械的強度で構築することが可能となる。

望ましくは、前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように層状の空孔が周期的に一方向に配向せしめられた周期的ポーラス構造ドメインを具備してなることを特徴とする。

かかる構成によれば、基板表面に平行となるように層状の空孔が配向せしめられているため、基板表面に垂直な方向で均一に低誘電率をもつことになり、特に層間絶縁膜として用いる場合には、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。この構造では円筒状の空孔を有するものに比べてさらに空孔率が高く低誘電率化を図ることが可能となる。

また本発明の半導体装置の製造方法では、シリカ誘導体と界面活性

剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、前記前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程と、前記予備架橋工程で架橋反応の開始された前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記前駆体溶液が接触せしめられた基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、極めて制御性よく機械的強度に優れ究極的に低い誘電率をもつ絶縁膜を提供することが可能となる。また低温下での形成が可能であるため、集積回路の層間絶縁膜として用いる場合にも下地に影響を与えることなく信頼性の高い絶縁膜を形成することが可能となる。

また、前駆体液の濃度を調整することにより空孔率は適宜変更可能であり、極めて作業性よく所望の誘電率の絶縁体薄膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきする工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液に基板上に塗布する工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液に基板上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、膜厚や空孔率を容易に調整可能であり、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また、本発明では、基板表面に形成され、空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられたポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、ポーラス構造の空孔を囲む骨格の外表面および内表面を分子レベルの疎水性層で改質することで、膜の機械的強度を維持したまま、耐湿性を高めることが可能となる。また、ポーラス構造であるため、空気の誘電率は低いためフッ素を添加したりするよりもさらに誘電率を低下せしめることができ、絶縁膜の極限的な低誘電率化をはかることが可能となる。

望ましくは、基板表面に形成され、前記無機絶縁膜の空孔が配向性を具備していることを特徴とする。

かかる構成によれば、空孔が配向性をもち、周期的なポーラス構造をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする。

かかる構成によれば、基板表面に平行となるように空孔が配向せしめられているため、基板表面に垂直な方向で均一に低誘電率をもつことになり、特に層間絶縁膜として用いる場合には、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

望ましくは、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインが複数含まれており、隣接する各ポーラス構造ドメインは互いに異なる方向に配向していることを特徴とする。

かかる構成によれば、ドメイン毎に異なる方向にポーラス構造が配向しているため、空孔の開口部を互いに閉じることが可能になり、緻

密な膜の耐湿性と同程度の優れた耐湿性を有し、かつ周期構造により機械的強度にも優れた究極的に低い誘電率をもつ低誘電率薄膜を得ることが可能となる。さらにまた、層間の空間を隣接する層が支えることで、通常不安定と考えられる層状の周期的ポーラス形状を安定かつ優れた機械的強度で構築することが可能となる。

望ましくは、前記無機絶縁膜は、層状の空孔を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする。

かかる構成によれば、上記効果に加えさらに空孔度を高めることができ、誘電率の更なる低減を図ることが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、前記基板表面に平行となるように配向せしめられた層状の空孔を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、空間的に2種以上の異なる方向性をもつ層状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインを具備してなることを特徴とする。

かかる構成によれば、均一でかつ機械的強度の高い低誘電率の無機絶縁膜を提供することが可能となる。また、上記効果に加え、特に層間絶縁膜として用いる場合には、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ極めて信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

更に望ましくは、前記無機絶縁膜は、層状の空孔を含む周期的ポーラス構造と、円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造とが、基板表面に平行となるように交互に積層せしめられてなることを特徴とする。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、2種以上の異なる方向性をもつ層状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインを具備してなる第1の層と、2種以上の異なる方向性をもつ円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインを具備してなる第2の層とが、基板表面に平行となるように交互に積層せしめられてなることを特徴とする。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、3次元ネットワークを構成

する空孔を有するポーラス構造を有することを特徴とする。

かかる構成によれば、空孔が3次元ネットワークを構成するため、空孔のパスが長くなる。また直線方向では開口部を互いに閉じることが容易となり、緻密な膜の耐湿性と同程度の優れた耐湿性を有し、かつ機械的強度にも優れた究極的に低い誘電率をもつ低誘電率薄膜を得ることが可能となる。

望ましくは、前記無機絶縁膜は、半導体基板または半導体基板上に形成された下層配線導体と、上層配線導体との間に介在せしめられる層間絶縁膜であることを特徴とする。

かかる構成によれば、層間絶縁膜の誘電率の低減を図ることが可能となるため、層間容量の低減をはかり、高速駆動の半導体装置を提供することが可能となる。

本発明の第2では、シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、前記予備架橋工程で架橋反応の開始された前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記前駆体溶液が接触せしめられた基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程と、前記分解除去工程で得られたポーラス構造のシリカ薄膜に疎水性処理を行う工程とを含み、骨格表面を疎水性層で被覆してなるポーラス構造の絶縁膜を形成したことを特徴とする。

かかる構成によれば、極めて制御性よく耐湿性が高く機械的強度に優れ究極的に低い誘電率をもつ絶縁膜を提供することが可能となる。また低温下での形成が可能であるため、集積回路の層間絶縁膜として用いる場合にも下地に影響を与えることなく信頼性の高い絶縁膜を形成することが可能となる。また、最後に疎水性処理を行うのみで耐湿性を高めることができ、極めて容易に信頼性の向上を図ることが可能となる。

望ましくは、接触工程に先立ち、前記前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程を含むことを目的とする。

かかる構成によれば、さらに生産性を高めることができる。

また、前駆体液の濃度を調整することにより空孔度は適宜変更可能であり、極めて作業性よく所望の誘電率の絶縁体薄膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記疎水性処理工程は、シリル化工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、シリル化剤溶液、ミストもしくは蒸気中にさらすのみで容易に疎水性層を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきする工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液に基板上に塗布する工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液に基板上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、膜厚や空孔率を容易に調整可能であり、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

さらにまた本発明では、基板表面に形成され、3次元的なネットワークを構成する空孔を有するボラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、空気の誘電率は低いためフッ素を添加したりするよりもさらに誘電率を低下せしめることができ、絶縁膜の極限的な低誘電率化をはかることが可能となる。また空孔が3次元ネットワ

ークを構成するため、膜物性の均一化を図ることが可能である上、電気的特性が等方的である。さらにまた、空孔のパスが長くなり、直線方向では開口部を互いに閉じることが容易となり、緻密な膜の耐湿性と同程度の優れた耐湿性を有することになる。そしてさらに、機械的強度にも優れ、究極的に低い誘電率をもつ低誘電率薄膜を得ることが可能となる。

望ましくは、周期的な3次元ネットワークを構成する空孔を有するポーラス構造を有している特徴とする。

かかる構成によれば、空孔が、周期的な3次元ネットワークを構成する空孔を有するポーラス構造をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、半導体基板または半導体基板上に形成された下層配線導体と、上層配線導体との間に介在せしめられる層間絶縁膜であることを特徴とする。

かかる構成によれば、層間絶縁膜の誘電率の低減を図ることが可能となるため、層間容量の低減をはかり、高速駆動の半導体装置を提供することが可能となる。

また本発明の方法では、シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記前駆体溶液が接触せしめられた基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、極めて制御性よく機械的強度に優れ究極的に低い誘電率をもつ絶縁膜を提供することが可能となる。また低温下での形成が可能であるため、集積回路の層間絶縁膜として用いる場合にも下地に影響を与えることなく信頼性の高い絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程に先立ち、前記前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程を含むようにしてもよい。

かかる構成によれば、生産性を高めることができる。

また、前駆体液の濃度を調製することにより空孔度は適宜変更可能であり、極めて作業性よく所望の誘電率の絶縁体薄膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきする工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液に基板上に塗布する工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液に基板上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、膜厚や空孔率を容易に調整可能であり、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また、本発明では、基板表面に形成され、空孔内部に少なくとも1本の支持体を含むポーラス構造の無機絶縁膜を含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、周期的ポーラス構造の空孔部に分子サイズの柱状構造を内包することで、外力に対する空孔部の耐性を増大することが可能となる。一方、空気の誘電率は低いためフッ素を添加したりするよりもさらに誘電率を低下せしめることができ、絶縁膜の極限的な低誘電率化をはかることが可能となる。望ましくは空孔率を50%以上とする。このように、空孔に注状体を挿入し、支柱を構成することにより、膜の機械的強度を格段に増大せしめつつ、究極的に高い空孔率のポーラス構造を得ることが可能となる。



望ましくは、基板表面に形成され、前記無機絶縁膜の空孔が配向性を具備していることを特徴とする。

かかる構成によれば、上記効果に加え、空孔が配向性をもち、周期的なポーラス構造をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、円柱状の空孔を含み、前記円柱状の空孔内に底面の直径を含むように配設された支持体を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする。

かかる構成によれば、円柱状の空孔内に底面の直径を含むように支柱としての支持体を挿入しているため、膜の機械的強度を格段に増大せしめることができる。そしてさらに、空孔が配向せしめられているため、空孔度の向上をはかり、機械的強度に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜を形成することが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように配向せしめられた円柱状の空孔を含み、前記円柱状の空孔内に底面の直径を含むように配設された支持体を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする。

かかる構成によれば、円柱状の空孔内に底面の直径を含むように支柱としての支持体を挿入しているため、膜の機械的強度を格段に増大せしめることができる。そしてさらに、基板表面に平行となるように空孔が配向せしめられているため、基板表面に垂直な方向で均一に低誘電率をもつことになり、特に層間絶縁膜として用いる場合には、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

望ましくは、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインが複数含まれており、隣接する各ポーラス構造ドメインは互

いに異なる方向に配向していることを特徴とする。

かかる構成によれば、上記機械的強度の増大という効果に加え、ドメイン毎に異なる方向にポーラス構造が配向しているため、空孔の開口部を互いに閉じることが可能になり、緻密な膜の耐湿性と同程度の優れた耐湿性を有し、かつ周期構造により機械的強度にも優れた究極的に低い誘電率をもつ低誘電率薄膜を得ることが可能となる。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、層状の空孔を含み、前記層状の空孔内に層間を支持するように配設された支持体を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする。

さらにまた、層間の空間を隣接する層が支えることで、通常不安定と考えられる層状の周期的ポーラス形状を安定かつ優れた機械的強度で構築することが可能となる。特に周期的ポーラス構造の中でも層状の周期的ポーラス構造を持つものは空孔率が非常に高いが熱的安定性が低く通常形成が困難であるという問題があった。しかしながら、かかる構成によれば、層状の周期的ポーラス構造の空孔部に分子サイズの柱状構造を内包することで、熱的安定性を高め、機械的強度を格段に増大させることができるものである。

望ましくは、前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように配向せしめられた層状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインが複数含まれており、隣接する各ポーラス構造ドメインは互いに異なる方向に配向していることを特徴とする。

かかる構成によれば、分子レベルのスケールでは配向しているが、配線レベルのスケールでは見かけ上膜質が均一化されており、比誘電率などの電気的特性を含む、各種膜物性が異方性をもたず、均質であることにより、実用化が可能となる。また、特に層間絶縁膜として用いる場合には、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ極めて信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

また望ましくは、前記無機絶縁膜は、半導体基板または半導体基板

上に形成された下層配線導体と、上層配線導体との間に介在せしめられる層間絶縁膜であることを特徴とする。

かかる構成によれば、低容量絶縁膜を形成することができるため、寄生容量の低減をはかり、半導体装置の高速化を図ることが可能となる。

本発明の方法では、シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記前駆体溶液の前記界面活性剤の少なくとも一部を分子サイズの支持体を構成する化合物で置換する置換工程と、前記基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含み絶縁膜を形成するようにしたことを特徴とする。

また本発明では、シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、前記前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程と、前記予備架橋工程で架橋反応の開始された前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記前駆体溶液の前記界面活性剤の少なくとも一部を分子サイズの支持体を構成する化合物で置換する置換工程と、前記基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含むことを特徴とする。

かかる構成によれば、置換工程を含むのみで、極めて制御性よく機械的強度に優れ究極的に低い誘電率をもつ絶縁膜を提供することが可能となる。また低温下での形成が可能であるため、集積回路の層間絶縁膜として用いる場合にも下地に影響を与えることなく信頼性の高い絶縁膜を形成することが可能となる。

また、前駆体液の濃度を調整することにより空孔度は適宜変更可能であり、極めて作業性よく所望の誘電率の絶縁体薄膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記置換工程は、前記界面活性剤の少なくとも一部を有機分子で置換する工程であることを特徴とする。

有機分子による置換は、空孔内に適合する分子を選択するのが容易

であり、容易に機械的強度の増大を図ることが可能となる。

また望ましくは、前記置換工程は、前記界面活性剤の少なくとも一部を無機分子で置換する工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、耐熱性が向上するという効果がある。

ちなみにこの置換工程では、界面活性剤が陽イオンの場合は陽イオンの無機化合物でイオン交換させる。一方界面活性剤が陰イオンの場合は陰イオンの無機化合物でイオン交換させる。また、界面活性剤が中性の場合は、中性の無機化合物で置換させる。イオン交換においては、母体のシリカとの間に、交換までの界面活性剤イオンと母体のシリカとの相互作用よりも大きな相互作用を有する無機イオンを使用することにより効率的にイオン交換を起こすことができるものである。

また、界面活性剤と無機化合物を、イオン交換によることなく置き換える際にも、母体のシリカとの相互作用の大小により効率的に交換を起こすことが可能となる。

さらにまた、イオン性の界面活性剤分子と無機イオンとの反応を中性の無機化合物で置き換えることも可能であり、その場合には酸あるいは塩基を併用することで電荷保存を達成しながら交換反応を起こすことにより、効率よく置換することが可能となる。

望ましくは、前記置換工程は、前記界面活性剤の少なくとも一部を無機分子で置換する工程であることを特徴とする。

また望ましくは、前記置換工程は、無機化合物の超微粒子で前記界面活性剤を置換する工程であることを特徴とする。

界面活性剤にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド ( $\text{CTAB} : \text{C}_{10}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) を用いた場合、焼成前の層間隔は界面活性剤分子2個分に相当し、2.5 nm程度である。そこでこの層間隔程度の大きさの無機化合物分子を濃度勾配による拡散現象を利用して界面活性剤分子に近接せしめ、イオン交換による交換を行うことができる。

また、この層間隔程度の大きさの無機化合物分子を濃度勾配による

拡散現象を利用して界面活性剤分子に近接せしめ、新規結合の形成による交換現象を利用するようにしてもよい。

またこのような置換分子は1個で層間隔に相当する程度でもよいが、4, 5個など複数個の集合体として1個の層間隔に相当するようにして用いてもよい。

さらにまた直径が層間隔よりも大きい場合には、交換により層間隔が広がるように置換せしめられる。

また直径が層間隔と同程度の場合には、交換により層間隔はほとんど変わらずに置換せしめられる。

さらにまた直径が層間隔よりも小さい場合には、交換により層間隔が縮小されるように置換せしめられる。

望ましくは、前記無機化合物は水和マグネシア  $(MgO)_m(H_2O)_n$  であることを特徴とする。

水溶液中でマグネシア  $(MgO)_m(H_2O)_n$  分子は水和しているが、粒子表面が $\delta+$ に帯電し、そこに $\delta-$ の $H_2O$ もしくは $OH$ の酸素原子が配位している。また線形もしくは楕円形の $MgO$ 超微粒子あるいは分子数個の凝集体であるクラスターで構成するようにしてもよい。望ましくは直径10 nm以下、さらに望ましくは直径4 nm以下とする。

望ましくは、前記置換工程は、無機化合物分子を拡散させて空孔内で成長させる工程を含む。

また望ましくは、前記置換工程は、水酸化シリコン系分子の加水分解重縮合反応による直鎖のシラノール分子を単独もしくは複数交換で置換する工程を含むことを特徴とする。

望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきする工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また望ましくは、前記接触工程は、基板を前駆体溶液に浸せきし、

所望の速度で引き上げる工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液を基板上に塗布する工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

望ましくは、前記接触工程は、前駆体溶液に基板上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程であることを特徴とする。

かかる構成によれば、膜厚や空孔率を容易に調整可能であり、生産性よく低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた多層配線構造の半導体装置を示す図

図 2 は、図 1 の多層配線構造の半導体装置の製造工程を示す図

図 3 は、本発明の第 1 の実施形態における絶縁膜の形成工程を示す説明図

図 4 は、本発明の第 1 の実施形態における層間絶縁膜を示す説明図

図 5 は、本発明の第 1 の実施形態における層間絶縁膜を示す構造説明図

図 6 は、本発明の第 2 の実施形態の半導体装置を示す説明図

図 7 は、本発明の第 3 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた F R A M を示す図

図 8 は、図 7 の F R A M の製造工程を示す図

図 9 は、本発明の第 3 の実施形態における絶縁膜の形成工程を示す説明図

図 10 は、本発明の第 4 の実施形態における絶縁膜の形成方法を示す説明図

図 1 1 は、本発明の第 5 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた F R A M を示す図

図 1 2 は、本発明の第 6 の実施形態における絶縁膜を示す説明図

図 1 3 は、本発明の第 7 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた多層配線構造の半導体装置を示す図

図 1 4 は、図 1 3 の多層配線構造の半導体装置の製造工程を示す図

図 1 5 は、本発明の第 7 の実施形態における層間絶縁膜を示す説明図

図 1 6 は、本発明の第 7 の実施形態における層間絶縁膜を示す構造説明図

図 1 7 は、本発明の第 8 の実施形態の半導体装置を示す説明図

図 1 8 は、本発明の第 9 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた F R A M を示す図

図 1 9 は、本発明の第 1 1 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた F R A M を示す図

図 2 0 は、本発明の第 1 4 の実施形態の絶縁膜の構造説明図である。

図 2 1 は、本発明の第 1 4 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた多層配線構造の半導体装置を示す図である。

図 2 2 は、図 2 0 の多層配線構造の半導体装置の製造工程を示す図である。

図 2 3 は、本発明の第 1 4 の実施形態における層間絶縁膜を示す説明図である。

図 2 4 は、本発明の第 1 4 の実施形態における層間絶縁膜を示す構造説明図

図 2 5 は、本発明の第 1 4 の実施形態における層間絶縁膜を示す構造説明図

図 2 6 は、本発明の第 1 5 の実施形態の方法で形成した絶縁膜を用いた F R A M を示す図である。  
ある。

図 2 7 は、本発明の低誘電率絶縁膜の変形例を示す構造説明図である。

図 28 は、本発明の低誘電率絶縁膜の変形例を示す構造説明図である。

図 29 は、本発明の低誘電率絶縁膜の変形例を示す構造説明図である。

図 30 は、本発明の低誘電率絶縁膜の変形例を示す構造説明図である。

図中、

- 1 s シリコン基板
- 1 2 第 1 の配線層
- 1 3 a 第 1 の層間絶縁膜
- 1 3 b 第 2 の層間絶縁膜
- 1 3 S 第 2 の層間絶縁膜
- 1 4 第 2 の配線層
- H コンタクトホール
- 1 シリコン基板
- 2 素子分離絶縁膜
- 3 ゲート絶縁膜
- 4 ゲート電極
- 5 ソース領域
- 6 ドレイン領域
- 7 絶縁膜
- 8 コンタクトホール
- 9 下部電極
- 1 0 強誘電体膜
- 1 1 上部電極を示す。

発明を実施するための最良の形態

#### 実施形態 1

本発明の第 1 の実施形態として、この低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いた多層配線構造の半導体装置について説明する。

この半導体装置は、図 1 に示すように、層間絶縁膜を 2 層構造の低



誘電率絶縁膜で構成し、第1の配線層11にコンタクトするコンタクトホールHを有する第1の層間絶縁膜13aを層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインで構成するとともに、前記第1の層間絶縁膜13a上に形成される上層側の第2の配線層14の配線間領域に充填される第2の層間絶縁膜13bを、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインで構成したことを特徴とするものである。

すなわち、シリコン基板1S表面に形成された素子分離絶縁膜（図示せず）で囲まれた素子領域表面に形成された第1の配線層12と第2の配線層14との間に、形成される層間絶縁膜の下層側を、層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第1の層間絶縁膜13aとし、上層側の第2の配線層の配線パターン間領域に線間絶縁膜として形成される第2の層間絶縁膜13bを、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインで構成している。

他の部分については図示および説明を省略するが通常の構造である。

図2(a)乃至(d)にこの層間絶縁膜の製造工程について説明する。

まず、図2(a)に示すように、通常の方法で、シリコン基板11表面に所望の半導体領域を形成し、第1の配線層を形成する。

続いて、本発明の方法で、基板表面に平行となるように層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第2の周期的ポーラス構造ドメインからなるメゾポーラスシリカ薄膜を形成する（図2(b)）。

すなわち、図3(a)に示すように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB： $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ ）と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン（TMO S：Tetramethoxy Silane）と、酸触媒としての塩酸（HCl）とを、

H<sub>2</sub>O/アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体(プレカーサー)溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を100として、界面活性剤0.5、シリカ誘導体5、酸触媒2として混合し、この混合溶液内に前記第1の配線層12の形成された基板を浸せきし図3(b)に示すように、混合容器を密閉したのち、30から150℃で1時間乃至120時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて(予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を形成する。

この自己凝集体は図4(a)に示すようにC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>を1分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体(図4(b))を形成し、高濃度化により凝集度が高められるにつれて(図4(c))、界面活性剤が配向してなる層状構造体(図4(d))が形成される。

そして基板を引き上げ、水洗、乾燥を行った後、400℃の酸素雰囲気中で3時間加熱・焼成し、鋳型の界面活性剤を完全に熱分解除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。

このようにして、図2(b)に示すように基板表面に平行な層状の空孔が配列された第1の層間絶縁膜13aが形成される。拡大説明図を図4(f)に示す。ここでは図4(d)に示すような高濃度の自己凝集体を形成し、これを焼成することにより層状の空孔が配列された無機絶縁膜を形成することができる。

そして図2(c)に示すようにこの第1の層間絶縁膜13aにスルーホールHを形成し、通常の方法により、第2の配線層14を形成する。

この後、第2の層間絶縁膜13bを形成する。形成に際しては、前記第1の層間絶縁膜13aの形成工程と同様に形成

するが、前駆体溶液の組成のみを、変えたものを用いる。ここでは、前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を100として、界面活性剤0.05、シリカ誘導体0.1、酸触媒2として混合する。他の工程はまったく同様に形成する。

このようにして、図2(d)に示すように円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインからなる第2の層間絶縁膜13bを得る。

ここでは  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$  を1分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体をさらに、高濃度化して、空孔が配向してなる円筒体を形成し、図4(c)に示したような自己凝集体を形成し、焼成することにより、図4(e)に拡大説明図を示すような円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインからなる第2の層間絶縁膜13bを得るようにしたものである。

図5はこの状態での断面状態を示す構造説明図である。この図からあきらかなように空孔が層状に形成されたポーラスな薄膜からなる第1の層間絶縁膜13aと円柱状の空孔が周期的に配列された第2の層間絶縁膜13bとから構成されていることがわかる。

このようにして形成された多層配線構造を備えた半導体装置は、層間絶縁膜が、コンタクトホールHを囲む領域では層状の空孔が周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインを構成しているため、層間の容量を低減することができる。また、線間絶縁膜を構成する上層配線領域では配線間に円柱状の空孔が配列されているため、配線間方向の容量が低減される。そしてこの上層側の第2の層間絶縁膜である線間絶縁膜は、円柱状の空孔の配列方向が第2の配線層14の配線パターンの配線方向と平行となるように配向しているため、配線間の短絡の問題もなく、信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

実施形態2

なお、前記第 1 の実施形態では、層間絶縁膜を 2 層構造の低誘電率絶縁膜で構成し、下層側を層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインで構成するとともに、上層側を円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメインで構成したが、上層側をこの円柱状の空孔をもつものに代えて、基板表面に垂直であって主配線と平行に走行する第 3 のポーラス構造ドメインで構成するようにしてもよい。

この構造を図 6 に示す。すなわちこの半導体装置は、図 6 に示すように、層間絶縁膜を 2 層構造の低誘電率絶縁膜で構成し、第 1 の配線層 1 1 にコンタクトするコンタクトホール H を有する第 1 の層間絶縁膜 1 3 a を層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインで構成するとともに、前記第 1 の層間絶縁膜 1 3 a 上に形成される上層側の第 2 の配線層 1 4 の配線間領域に充填される第 2 の層間絶縁膜 1 3 S を、前記第 2 の層間絶縁膜は円柱状の空孔が周期的に配列された第 3 のポーラス構造ドメインで構成したことを特徴とするものである。

すなわち、シリコン基板 1 1 表面に形成された素子分離絶縁膜（図示せず）で囲まれた素子領域表面に形成された第 1 の配線層 1 2 と第 2 の配線層 1 4 との間に、形成される層間絶縁膜の下層側を、層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第 1 の層間絶縁膜 1 3 a とし、上層側の第 2 の配線層の配線パターン間領域に線間絶縁膜として形成される第 2 の層間絶縁膜 1 3 S を、基板表面に垂直であって主配線と平行に走行する第 3 のポーラス構造ドメインで構成している。

他の部分については図示および説明を省略するが前記第 1 の実施形態とまったく同様に形成されている。

かかる構成によれば、より線間容量を小さくすることができ、さらには主配線と平行に走行しているため、配線間には多層の絶縁ウォールが存在し配線間の短絡もより良好に防

止される。

### 実施形態 3

本発明の第 3 の実施形態として、低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いた F R A M について説明する。

この F R A M は、図 7 ( a ) に示すように、シリコン基板 1 表面に形成された素子分離絶縁膜 2 で囲まれた素子領域に形成されたスイッチングトランジスタと、強誘電体キャパシタとからなるもので、本発明ではスイッチングトランジスタと強誘電体キャパシタの下部電極 9 との間に層間絶縁膜として本発明の低誘電率薄膜 7 を用いたことを特徴とするもので、この低誘電率薄膜は、図 7 ( b ) に要部拡大斜視図を示すように、円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメイン 7 c と、層状の空孔が基板表面に平行に周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメイン 7 s とが基板表面に垂直に繰り返し積層されていることを特徴とする。

かかる構成によれば、特に層間絶縁膜として用いる場合には、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ極めて信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

他は通常の方法で形成される。このスイッチングトランジスタはシリコン基板 1 表面にゲート絶縁膜 3 を介して形成されたゲート電極と、このゲート電極を挟むように形成されたソース領域 5 およびドレイン領域 6 と、このドレイン領域 6 にコンタクト 8 を介して下部電極 9 が接続されており、一方ソースドレイン領域はビット線 B L に接続されている。

一方強誘電体キャパシタは下部電極 9 と上部電極 1 1 との間に P Z T からなる強誘電体薄膜 1 0 を挟んでなるものである。

図 8 ( a ) 乃至 ( d ) にこの F R A M の製造工程について説明する。

まず、通常の方法で、シリコン基板 1 表面にゲート絶縁膜 3 を介して形成されたゲート電極 4 を形成するとともに、このゲート電極をマスクとして不純物拡散を行いソース領域 5 およびドレイン領域 6 を形成する（図 8（a））。

続いて、本発明の方法で、基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインを複数含むようにメソポーラスシリカ薄膜を形成する（図 8（b））。

すなわち、図 3（a）に示したように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（CTAB： $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ ）と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン（TMOS：Tetramethoxy Silane）と、酸触媒としての塩酸（HCl）とを、 $H_2O$ /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体（プレカーサー）溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比としては、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.05、シリカ誘導体 0.1、酸触媒 2 として混合してなる第 1 の前駆体溶液と、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.5、シリカ誘導体 1、酸触媒 2 で混合してなる第 2 の前駆体溶液とを用意する。そして、図 9 に示すように、このようにして形成された第 1 および第 2 の前駆体溶液を夫々のノズルから、スピナー上に載置された基板 1 表面に滴下し、500 乃至 5000 rpm で回転し、メソポーラスシリカ薄膜を得る。そして 30 から 150℃ で 1 時間乃至 120 時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて（予備架橋工程）、界面活性剤の周期的な自己凝集体を鋳型とする、メソポーラスシリカ薄膜を形成する。なお予備架橋工程は望ましくは 60 から 120℃ 更に望ましくは 70℃ から 90℃、時間も 12～72 時間程度がより望ましい。

そして最後に、前記第 1 の実施形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。

このようにして本発明実施形態の低誘電率薄膜 7 が形成されるが、実際にはビット線 B L を形成するため、この低誘電率薄膜は 2 回に分けて形成しなければならない。このビット線 B L の形成前と形成後に異なる組成比の前駆体溶液を用いて空孔配列の異なる 2 層構造の層間絶縁膜を形成するようにしてもよい。

また、前記実施形態では前駆体溶液を基板表面に塗布した後に予備架橋を行うようにしたが、予備架橋を行った後に基板表面に塗布するようにしてもよい。かかる構成によれば、前駆体溶液同士が混ざりにくく、相互の状態を維持することができるため、より容易に複数の周期ポーラス構造をもつ層間絶縁膜を容易に形成することが可能となる。

この後、図 8 (b) に示すように通常の方法で、この低誘電率薄膜 7 にコンタクトホール 8 を形成する。そして、このコンタクトホール内に高濃度にドーピングされた多結晶シリコン層からなる埋め込みプラグを形成する。この後、イリジウムをターゲットとし、アルゴンと酸素との混合ガスを用いて、酸化イリジウム層を形成する。そして更にこの上層にプラチナをターゲットとして用いてプラチナ層を形成する。このようにして図 8 (c) に示すように、膜厚 50 nm 程度の酸化イリジウム層、および膜厚 200 nm 程度のプラチナ層を形成し、これをフォトリソグラフィによりパターニングし、下部電極 9 を形成する。

次に、この下部電極 9 の上に、ゾルゲル法によって、強誘電体膜 10 として P Z T 膜を形成する。出発原料として、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  の混合溶液を

用いた。この混合溶液をスピンコートした後、150℃で乾燥させ、ドライエアー雰囲気において400℃で30分の仮焼成を行った。これを5回繰り返した後、O<sub>2</sub>の雰囲気中で、700℃以上の熱処理を施した。このようにして、250nmの強誘電体膜10を形成した。なお、ここでは、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ において、 $x$ を0.52として（以下PZT（52/48）と表す）、PZT膜を形成している（図8（d））。

さらに、強誘電体膜10の上に、スパッタリングにより酸化イリジウムとイリジウムとの積層膜11を形成する。この酸化イリジウム層とイリジウム層との積層膜を、上部電極11とする。ここでは、イリジウム層と酸化イリジウム層とをあわせて200nmの厚さとなるように形成した。このようにして、強誘電体キャパシタを得ることができ、図7に示したFRAMが形成される。

かかる構成によれば、層間絶縁膜がメゾポーラスシリカ薄膜からなる低誘電率薄膜で構成されているため、層間絶縁膜に起因する容量が低減され、スイッチング特性が良好で、高速動作の可能なFRAMを形成することが可能となる。

また、周期的なポーラス構造をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。また、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインと、基板表面に垂直な方向に層状の空孔が周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインとが繰り返し配列されているため、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。従ってリーク電流もなく、長寿命の層間絶縁膜となる。

なお、第1の前駆体溶液の組成については、前記実施形態の組成に限定されることなく、溶媒を100として、界面活性剤0.01から0.1、シリカ誘導体0.01から0.5、



酸触媒 0 から 5 とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、円柱状の空孔を有する低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また、第 2 の前駆体溶液の組成については、前記実施形態の組成に限定されることなく、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.1 から 10、シリカ誘導体 0.5 から 10、酸触媒 0 から 5 とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、層状の空孔を有する低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また、前記実施形態では、界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド ( $\text{CTAB} : \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) を用いたが、これに限定されることなく、他の界面活性剤を用いてもよいことは言うまでもない。

ただし、触媒として  $\text{Na}$  イオンなどのアルカリイオンを用いると半導体材料としては、劣化の原因となるため、陽イオン型の界面活性剤を用い、触媒としては酸触媒を用いるのが望ましい。酸触媒としては、 $\text{HCl}$  の他、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、燐酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{H}_4\text{SO}_4$  等を用いてもよい。

またシリカ誘導体としては、 $\text{TMOs}$  に限定されることなく、テトラエトキシシラン ( $\text{TEOS} : \text{Tetraethoxy Silane}$ ) などのシリコンアルコキシド材料を用いるのが望ましい。

また溶媒としては水  $\text{H}_2\text{O}$ /アルコール混合溶媒を用いたが、水のみでもよい。

さらにまた、焼成雰囲気としては酸素雰囲気を用いたが、大気中でも、減圧下でも、窒素雰囲気中でもよい。望ましくは窒素と水素の混合ガスからなるフォーミングガスを用いることにより、耐湿性が向上し、リーク電流の低減を図るこ

とが可能となる。

また、界面活性剤、シリカ誘導体、酸触媒、溶媒の混合比については適宜変更可能である。

さらに、予備重合工程は、30から150℃で1時間乃至120時間保持するようにしたが、望ましくは、60から120℃、更に望ましくは90℃とする。

また、焼成工程は、400℃1時間としたが、300℃から500℃で1乃至5時間程度としてもよい。望ましくは350℃から450℃とする。

#### 実施形態4

なお、前記第1の実施形態では、メソポーラスシリカ薄膜の形成は、前駆体溶液に浸せきすることによって行ったが、浸せきに限定されることなく、図10に示すように、ディップコート法を用いてもよい。

すなわち、調整された前駆体溶液の液面に対して基板を垂直に1mm/s乃至10m/sの速度で下降させて溶液中に沈め、1秒間乃至1時間静置する。

そして所望の時間経過後再び、基板を垂直に1mm/s乃至10m/sの速度で上昇させて溶液から取り出す。

そして最後に、前記第1の実施形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。

なお、前駆体溶液を形成する際に、界面活性剤とシリカ誘導体の比率により、得られる構造体の構造が変化することがわかっている。

例えばCATB/TEOSなど界面活性剤とシリカ誘導体の分子比が0.3から0.8であるときはネットワーク構造(キュービック)となることがわかっている。この分子比よりも小さく、0.1から0.5であるときは円柱状の空孔

が配向してなる低誘電率絶縁膜となり、一方分子比よりも大きく、0.5から2であるときは層状の空孔が配向してなる低誘電率絶縁膜となる。

なお、前記実施形態では、スピナーを用いた塗布方法について説明したが、刷毛で塗布するいわゆる刷毛塗り法も適用可能である。

加えて、前記実施形態では、FRAMの層間絶縁膜について説明したが、シリコンを用いた種々の半導体デバイス、HEMTなど化合物半導体を用いたデバイスをはじめとする高速デバイス、マイクロ波ICなどの高周波デバイス、MMIS型の高集積強誘電体メモリ、フィルムキャリアなどを用いたマイクロ波伝送線路あるいは多層配線基板、などにも適用可能である。

また、特に層間絶縁膜として、有効な低誘電率薄膜を得ることが可能となる。

#### 実施形態 5

本発明の第5の実施形態として、この低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いたFRAMについて説明する。

このFRAMは、図11(a)および(b)に示すように、シリコン基板1表面に形成された素子分離絶縁膜2で囲まれた素子領域に形成されたスイッチングトランジスタと、強誘電体キャパシタとからなるもので、本発明ではスイッチングトランジスタと強誘電体キャパシタの下部電極9との間に層間絶縁膜として本発明の低誘電率薄膜7を用いたことを特徴とするもので、この低誘電率薄膜は、図11(b)に要部拡大斜視図を示すように、基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔hを含む周期的ポーラス構造ドメインを複数含むように形成されたメソポーラスシリカ薄膜からなるものである。

他は通常の方法で形成される。このスイッチングトランジ

スタはシリコン基板 1 表面にゲート絶縁膜 3 を介して形成されたゲート電極と、このゲート電極を挟むように形成されたソース領域 5 およびド레인領域 6 と、このド레인領域 6 にコンタクト 8 を介して下部電極 9 が接続されており、一方ソースド레인領域はビット線 BL に接続されている。

一方強誘電体キャパシタは下部電極 9 と上部電極 11 との間に P Z T からなる強誘電体薄膜 10 を挟んでなるものである。

この F R A M の製造工程については、第 1 の実施の形態で説明した図 4 ( a ) 乃至 ( d ) を参照しつつで説明する。

まず、通常の方法で、シリコン基板 1 表面にゲート絶縁膜 3 を介して形成されたゲート電極 4 を形成するとともに、このゲート電極をマスクとして不純物拡散を行いソース領域 5 およびド레인領域 6 を形成する (図 4 ( a ))。

続いて、本発明の方法で、基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインを複数含むようにメソポーラスシリカ薄膜を形成する (図 4 ( b ))。

すなわち、図 2 ( a ) に示したように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド ( C T A B :  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$  ) と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン ( T M O S : Tetramethoxy Silane ) と、酸触媒としての塩酸 ( HCl ) とを、 $H_2O$ /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体 ( プレカーサー ) 溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.05、シリカ誘導体 0.1、酸触媒 2 として混合し、この混合溶液内に前記 MOSFET の形成された基板を浸せきし図 2 ( b ) に示したように、混合容器を密閉したのち、30 から 150 °C で 1 時

間乃至120時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて（予備架橋工程）、界面活性剤の周期的な自己凝集体を鋳型とする、メソポーラスシリカ薄膜を形成する。

この自己凝集体は図5（a）に示すように  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$  を1分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体（図5（b））を形成し、高濃度化により凝集度が高められるにつれてメチル基の脱落した部分が空洞化し（図5（c））、円柱状の空孔が配向してなる円筒体（図5（e））が形成されてなるものである。

そして基板を引き上げ、水洗、乾燥を行った後、400℃の酸素雰囲気中で3時間加熱・焼成し、鋳型の界面活性剤を完全に熱分解除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。この構造では複数のドメインに別れ、各ドメイン毎に空孔が配向してなるポーラスな薄膜となっていることがわかる。

このようにして、図4（b）に示すように本発明実施形態の低誘電率薄膜7が形成されるが、実際にはビット線BLを形成するため、この低誘電率薄膜は2回に分けて形成しなければならない。

この後、通常の方法で、この低誘電率薄膜7にコンタクトホール8を形成する。そして、このコンタクトホール内に高濃度にドーパされた多結晶シリコン層からなる埋め込みプラグを形成する。この後、イリジウムをターゲットとし、アルゴンと酸素との混合ガスを用いて、酸化イリジウム層を形成する。そして更にこの上層にプラチナをターゲットとして用いてプラチナ層を形成する。このようにして図4（c）に示すように、膜厚50nm程度の酸化イリジウム層、および膜厚200nm程度のプラチナ層を形成し、これをフォトリ

ソグラフィによりパターンニングし、下部電極 9 を形成する。

次に、この下部電極 9 の上に、ソルゲル法によって、強誘電体膜 10 として P Z T 膜を形成する。出発原料として、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  の混合溶液を用いた。この混合溶液をスピンコートした後、 $150^\circ\text{C}$  で乾燥させ、ドライエアー雰囲気において  $400^\circ\text{C}$  で 30 分の仮焼成を行った。これを 5 回繰り返した後、 $\text{O}_2$  の雰囲気中で、 $700^\circ\text{C}$  以上の熱処理を施した。このようにして、 $250\text{ nm}$  の強誘電体膜 10 を形成した。なお、ここでは、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  において、 $x$  を  $0.52$  として（以下 P Z T (52 / 48) と表す）、P Z T 膜を形成している（図 4 (d)）。

さらに、強誘電体膜 10 の上に、スパッタリングにより酸化イリジウムとイリジウムとの積層膜 11 を形成する。この酸化イリジウム層とイリジウム層との積層膜を、上部電極 11 とする。ここでは、イリジウム層と酸化イリジウム層とをあわせて  $200\text{ nm}$  の厚さとなるように形成した。このようにして、強誘電体キャパシタを得ることができ、図 1 に示した F R A M が形成される。

かかる構成によれば、層間絶縁膜がメソポーラスシリカ薄膜からなる低誘電率薄膜で構成されているため、層間絶縁膜に起因する容量が低減され、スイッチング特性が良好で、高速動作の可能な F R A M を形成することが可能となる。

また、基板表面に平行となるように空孔が配向せしめられているため、基板表面に垂直な方向で均一に低誘電率をもつことになり、特に上層の下部電極および配線、下地基板に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜となる。従ってリーク電流もなく、長寿命の層間絶縁膜となる。

なお、前駆体溶液の組成については、前記実施形態の組成に限定されることなく、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.

0.1 から 0.1、シリカ誘導体 0.01 から 0.5、酸触媒 0 から 5 とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、円柱状の空孔を有する低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また、前記実施形態では、界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド ( $\text{CTAB} : \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) を用いたが、これに限定されることがなく、他の界面活性剤を用いてもよいことは言うまでもない。

ただし、触媒として  $\text{Na}^+$  イオンなどのアルカリイオンを用いると半導体材料としては、劣化の原因となるため、陽イオン型の界面活性剤を用い、触媒としては酸触媒を用いるのが望ましい。酸触媒としては、 $\text{HCl}$  の他、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  等を用いてもよい。

またシリカ誘導体としては、 $\text{TMO}_5$  に限定されることがなく、テトラエトキシシラン ( $\text{TEOS} : \text{Tetraethoxy Silane}$ ) などのシリコンアルコキシド材料を用いるのが望ましい。

また溶媒としては水  $\text{H}_2\text{O}$ /アルコール混合溶媒を用いたが、水のみでもよい。

さらにまた、焼成雰囲気としては酸素雰囲気を用いたが、大気中でも、減圧下でも、窒素雰囲気中でもよい。望ましくは窒素と水素の混合ガスからなるフォーミングガスを用いることにより、耐湿性が向上し、リーク電流の低減を図ることが可能となる。

また、界面活性剤、シリカ誘導体、酸触媒、溶媒の混合比については適宜変更可能である。

さらに、予備重合工程は、30 から 150  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間乃至 120 時間保持するようにしたが、望ましくは、60 から 1

20℃、更に望ましくは90℃とする。

また、焼成工程は、400℃1時間としたが、300℃から500℃で1乃至5時間程度としてもよい。望ましくは350℃から450℃とする。

#### 実施形態6

さらにまた、図12(f)に示すように空孔hが層状に配向してなる構造も有効である。ここでは更に前駆体溶液における界面活性剤の濃度を高めることにより形成したもので、他の工程については前記第5の実施形態と同様である。

図4(c)に示した構造体においてさらに界面活性剤の濃度を高めると、図4(d)に示すように分子が層状に配向し、図4(f)に示すような空孔hが層状に配向してなる低誘電率絶縁膜が形成される。この構造では円筒状の空孔を有するものに比べてさらに空孔率が高く低誘電率化を図ることが可能となる。

なお、前駆体溶液を形成する際に、界面活性剤とシリカ誘導体の比率により、得られる構造体の構造が変化することがわかっている。

例えばCATB/TEOSなど界面活性剤とシリカ誘導体の分子比が0.3から0.8であるときは3次元ネットワーク構造(キュービック)となることがわかっている。この分子比よりも小さく、0.1から0.5であるときは筒状の空孔が配向してなる低誘電率絶縁膜となり、一方この分子比よりも大きく、0.5から2であるときは層状の空孔が配向してなる低誘電率絶縁膜となる。

なお、前記実施形態では、スプレーを用いた塗布方法について説明したが、刷毛で塗布するいわゆる刷毛塗り法も適用可能である。

#### 実施形態7

本発明の第7の実施形態として、この低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いた多層配線構造の半導体装置について説明する。



この半導体装置は、図 1 3、図 1 5 (g) および (h) に示すように、層間絶縁膜を、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられたポーラス構造を有する無機絶縁膜で構成したことを特徴とするものである。図 1 5 (g) および (h) はここで用いられている層間絶縁膜のポーラス構造を示す拡大説明図である。そして、さらに有効な層間絶縁膜を構成するために、この例では、この層間絶縁膜を 2 層構造の低誘電率絶縁膜で構成し、第 1 の配線層 1 2 にコンタクトするコンタクトホール H を有する第 1 の層間絶縁膜 1 3 a を層状の空孔 h が基板表面に平行となるように周期的に配列されかつ空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた第 2 のポーラス構造ドメインで構成するとともに、前記第 1 の層間絶縁膜 1 3 a 上に形成される上層側の第 2 の配線層 1 4 の配線間領域に充填される第 2 の層間絶縁膜 1 3 b を、円柱状の空孔が周期的に配列されかつ空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた第 1 のポーラス構造ドメインで構成したことを特徴とするものである。

すなわち、シリコン基板 1 S 表面に形成された素子分離絶縁膜（図示せず）で囲まれた素子領域表面に形成された第 1 の配線層 1 2 と第 2 の配線層 1 4 との間に、形成される層間絶縁膜の下層側を、層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第 1 の層間絶縁膜 1 3 a とし、上層側の第 2 の配線層の配線パターン間領域に線間絶縁膜として形成される第 2 の層間絶縁膜 1 3 b を、円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメインで構成している。

他の部分については図示および説明を省略するが通常の構造である。

図 1 4 (a) 乃至 (d) にこの層間絶縁膜の製造工程について説明する。

まず、図 1 4 (a) に示すように、通常の方法で、シリコン基板 1 S 表面に所望の半導体領域を形成し、第 1 の配線層 1 2 を形成する。

続いて、本発明の方法で、基板表面に平行となるように層

状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列されるとともに空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられた第2の周期的ポーラス構造ドメインからなるメソポーラスシリカ薄膜を形成する(図14(b))。

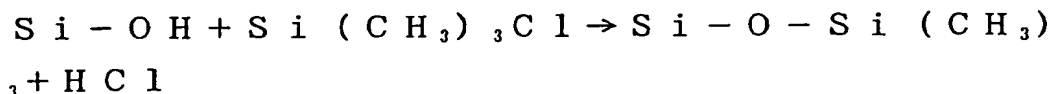
すなわち、図3(a)に示すように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB:  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ )と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン(TMOS: Tetramethoxy Silane)と、酸触媒としての塩酸(HCl)とを、 $H_2O$ /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体(プレカーサー)溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を100として、界面活性剤0.5、シリカ誘導体1、酸触媒2として混合し、この混合溶液内に前記第1の配線層12の形成された基板を浸せきし図3(b)に示すように、混合容器を密閉したのち、30から150℃で1時間乃至120時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて(予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を形成する。

この自己凝集体は図15(a)に示すように  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$  を1分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体(図15(b))を形成し、高濃度化により(図15(c))、界面活性剤が配向してなる層状構造体(図15(d))が形成される。

そして基板を引き上げ、水洗、乾燥を行った後、400℃の酸素雰囲気中で3時間加熱・焼成し、鋳型の界面活性剤を完全に熱分解除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。

この後、トリメチルクロロシランまたはトリエチルクロロシランの蒸気中にこのメソポーラスシリカ薄膜を曝し、90

から 300℃で、24 時間放置して、図 1 4 ( b ) に示すように基板表面に平行な層状の空孔が配列され空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられた第 1 の層間絶縁膜 1 3 a が形成される。拡大説明図を図 1 5 ( h ) に示す。ここでは図 1 5 ( d ) に示すような高濃度の自己凝集体を形成し、これを焼成することにより図 1 5 ( f ) に示すように層状の空孔が配列された無機絶縁膜を形成することができる。そしてこれをシリル化処理することにより、図 1 5 ( h ) に示すように、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた層間絶縁膜 1 3 a が形成される。このときの反応式は以下の通りである。



そして図 1 4 ( c ) に示すようにこの第 1 の層間絶縁膜 1 3 a にスルーホール H を形成し、通常の方法により、第 2 の配線層 1 4 を形成する。

この後、第 2 の層間絶縁膜 1 3 b を形成する。形成に際しては、前記第 1 の層間絶縁膜 1 3 a の形成工程と同様に形成するが、前駆体溶液の組成のみを、変えたものを用いる。ここでは、前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を 1 0 0 として、界面活性剤 0 . 0 5 、シリカ誘導体 0 . 1 、酸触媒 2 として混合する。他の工程はまったく同様に形成する。

このようにして、図 1 4 ( d ) に示すように円柱状の空孔が周期的に配列されるとともに空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた第 1 のポーラス構造ドメインからなる第 2 の層間絶縁膜 1 3 b を得る。

ここでは  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{Br}^-$  を 1 分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体をさらに、高濃度化して、空孔が配向してなる円筒体を形成し、図 1 5 ( c ) に示した

ような自己凝集体を形成し、焼成することにより、図 1 5 (e) に拡大説明図を示すような円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメインからなる第 2 の層間絶縁膜 1 3 b を得るようにしたものである。そしてこれをシリル化処理することにより、図 1 5 (g) に示すように、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた層間絶縁膜 1 3 b が形成される。

図 1 6 はこの状態での断面状態を示す構造説明図である。この図からあきらかなように空孔が層状に形成され、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられたポーラスな薄膜からなる第 1 の層間絶縁膜 1 3 a と、円柱状の空孔が周期的に配列され、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた第 2 の層間絶縁膜 1 3 b とから構成されていることがわかる。

このようにして形成された多層配線構造を備えた半導体装置は、第 1 の層間絶縁膜 1 3 a が、コンタクトホール H を囲む領域では層状の空孔が周期的に配列され、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた第 2 のポーラス構造ドメインを構成しているため、層間の容量を低減することができる。また、線間絶縁膜を構成する上層配線領域では配線間に円柱状の空孔が配列されているため、配線間方向の容量が低減される。そしてこの線間絶縁膜を構成する第 2 の層間絶縁膜 1 3 b は、円柱状の空孔の配列方向が第 2 の配線層 1 4 の配線パターンの配線方向と平行となるように配向し、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられているため、配線間の短絡の問題もなく、信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

#### 実施形態 8

なお、前記第 7 の実施形態では、層間絶縁膜を 2 層構造の低誘電率絶縁膜で構成し、下層側を層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列され、空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられた第

2のポーラス構造ドメインで構成するとともに、上層側を円柱状の空孔が周期的に配列され、空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられた第1のポーラス構造ドメインで構成したが、上層側をこの円柱状の空孔をもつものに代えて、基板表面に垂直であって主配線と平行に走行する第3のポーラス構造ドメインで構成するようにしてもよい。

この構造を図17に示す。すなわちこの半導体装置は、図17に示すように、層間絶縁膜を2層構造の低誘電率絶縁膜で構成し、第1の配線層11にコンタクトするコンタクトホールHを有する第1の層間絶縁膜13aを層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列され、空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられた第2のポーラス構造ドメインで構成するとともに、前記第1の層間絶縁膜13a上に形成される上層側の第2の配線層14の配線間領域に充填される第2の層間絶縁膜13Sを、前記第2の層間絶縁膜は円柱状の空孔が周期的に配列され、空孔hを囲む骨格が疎水性層Sで被覆せしめられた第3のポーラス構造ドメインで構成したことを特徴とするものである。

すなわち、シリコン基板11表面に形成された素子分離絶縁膜（図示せず）で囲まれた素子領域表面に形成された第1の配線層12と第2の配線層14との間に、形成される層間絶縁膜の下層側を、層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第1の層間絶縁膜13aとし、上層側の第2の配線層の配線パターン間領域に線間絶縁膜として形成される第2の層間絶縁膜13Sを、基板表面に垂直であって主配線と平行に走行する第3のポーラス構造ドメインで構成している。

他の部分については図示および説明を省略するが前記第1の実施形態とまったく同様に形成されている。

かかる構成によれば、より線間容量を小さくすることができ、さらには主配線と平行に走行しているため、配線間には多層の絶縁ウォールが存在し配線間の短絡もより良好に防止される。

## 実施形態 9

本発明の第 9 の実施形態として、低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いた F R A M について説明する。

この F R A M は、図 1 8 ( a ) に示すように、シリコン基板 1 表面に形成された素子分離絶縁膜 2 で囲まれた素子領域に形成されたスイッチングトランジスタと、強誘電体キャパシタとからなるもので、本発明ではスイッチングトランジスタと強誘電体キャパシタの下部電極 9 との間に層間絶縁膜として本発明の低誘電率薄膜 7 を用いたことを特徴とするもので、この低誘電率薄膜は、図 1 8 ( b ) に要部拡大斜視図を示すように、円柱状の空孔が周期的に配列され、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた第 1 のポーラス構造ドメイン 7 c と、層状の空孔が基板表面に平行に周期的に配列され、空孔 h を囲む骨格が疎水性層 S で被覆せしめられた第 2 のポーラス構造ドメイン 7 s とが基板表面に垂直に繰り返し積層されていることを特徴とする。

かかる構成によれば、特に層間絶縁膜として用いる場合には、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ極めて信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

他は通常の方法で形成される。このスイッチングトランジスタはシリコン基板 1 表面にゲート絶縁膜 3 を介して形成されたゲート電極と、このゲート電極を挟むように形成されたソース領域 5 およびドレイン領域 6 とから構成されている。そして、このドレイン領域 6 にコンタクト 8 を介して下部電極 9 が接続されており、一方ソース領域 5 はビット線 B L に接続されている。

一方強誘電体キャパシタは下部電極 9 と上部電極 1 1 との間に P Z T からなる強誘電体薄膜 1 0 を挟んでなるものである。

本発明の第 3 の実施の形態で説明した図 8 ( a ) 乃至 ( d )

ヲ参照しつつこのFRAMの製造工程について説明する。

まず、通常の方法で、シリコン基板1表面にゲート絶縁膜3を介して形成されたゲート電極4を形成するとともに、このゲート電極をマスクとして不純物拡散を行いソース領域5およびドレイン領域6を形成する(図8(a))。

続いて、本発明の方法で、基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインを複数含むようにメソポーラスシリカ薄膜を形成する(図8(b))。

すなわち、図3(a)に示したように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB:  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ )と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン(TMOS: Tetramethoxy Silane)と、酸触媒としての塩酸(HCl)とを、 $H_2O$ /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体(プレカーサー)溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比としては、溶媒を100として、界面活性剤0.05、シリカ誘導体0.1、酸触媒2として混合してなる第1の前駆体溶液と、溶媒を100として、界面活性剤0.5、シリカ誘導体1、酸触媒2で混合してなる第2の前駆体溶液とを用意する。そして、図9に示したように、このようにして形成された第1および第2の前駆体溶液を夫々のノズルから、スピナー上に載置された基板1表面に滴下し、500乃至5000rpmで回転し、メソポーラスシリカ薄膜を得る。そして30から150℃で1時間乃至120時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて(予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を鋳型とする、メソポーラスシリカ薄膜を形成する。なお予備架橋工程は、望ましくは60から120℃更に望ましくは70℃

から 90℃、時間も 12～72 時間程度がより望ましい。

そして、前記第 7 の実施形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。最後に、トリメチルクロロシランまたはトリエチルクロロシランの蒸気に曝し 90～300℃で数分～数日放置し、空孔 h を囲む骨格を疎水性層 S で被覆せしめる。

このようにして、図 8 (b) に示すように本発明実施形態の低誘電率薄膜 7 が形成されるが、実際にはビット線 BL を形成するため、この低誘電率薄膜は 2 回に分けて形成しなければならない。このビット線 BL の形成前と形成後に異なる組成比の前駆体溶液を用いて空孔配列の異なる 2 層構造の層間絶縁膜を形成するようにしてもよい。

また、前記実施形態では前駆体溶液を基板表面に塗布した後に予備架橋を行うようにしたが、予備架橋を行った後に基板表面に塗布するようにしてもよい。かかる構成によれば、前駆体溶液同士が混ざりにくく、相互の状態を維持することができるため、より容易に複数の周期ポラス構造をもつ層間絶縁膜を容易に形成することが可能となる。

この後、通常の方法で、この低誘電率薄膜 7 にコンタクトホール 8 を形成する。そして、このコンタクトホール内に高濃度にドーパされた多結晶シリコン層からなる埋め込みプラグを形成した後、イリジウムをターゲットとし、アルゴンと酸素との混合ガスを用いて、酸化イリジウム層を形成する。そして更にこの上層にプラチナをターゲットとして用いてプラチナ層を形成する。このようにして図 8 (c) に示すように、膜厚 50 nm 程度の酸化イリジウム層、および膜厚 200 nm 程度のプラチナ層を形成し、これをフォトリソグラフィによりバターニングし、下部電極 9 を形成する。



次に、この下部電極 9 の上に、ゾルゲル法によって、強誘電体膜 10 として P Z T 膜を形成する。出発原料として、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  の混合溶液を用いた。この混合溶液をスピンコートした後、 $150^\circ\text{C}$  で乾燥させ、ドライエアー雰囲気において  $400^\circ\text{C}$  で 30 分の仮焼成を行った。これを 5 回繰り返した後、 $\text{O}_2$  の雰囲気中で、 $700^\circ\text{C}$  以上の熱処理を施した。このようにして、 $250\text{ nm}$  の強誘電体膜 10 を形成した。なお、ここでは、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  において、 $x$  を 0.52 として（以下 P Z T (52 / 48) と表す）、P Z T 膜を形成している（図 8 (d)）。

さらに、強誘電体膜 10 の上に、スパッタリングにより酸化イリジウムとイリジウムとの積層膜 11 を形成する。この酸化イリジウム層とイリジウム層との積層膜を、上部電極 11 とする。ここでは、イリジウム層と酸化イリジウム層とをあわせて  $200\text{ nm}$  の厚さとなるように形成した。このようにして、強誘電体キャパシタを得ることができ、図 18 に示した F R A M が形成される。

かかる構成によれば、層間絶縁膜がメゾポーラスシリカ薄膜からなる低誘電率薄膜で構成されているため、層間絶縁膜に起因する容量が低減され、スイッチング特性が良好で、高速動作の可能な F R A M を形成することが可能となる。

また、周期的なポーラス構造をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。

さらに、空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられているため、より耐湿性が高い構造を得ることができる。また、円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメインと、基板表面に垂直な方向に層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインとが繰り返し配列されているため、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優

れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。従ってリーク電流もなく、長寿命の層間絶縁膜となる。

なお、第1の前駆体溶液の組成については、前記実施形態の組成に限定されることなく、溶媒を100として、界面活性剤0.01から0.1、シリカ誘導体0.01から0.5、酸触媒0から5とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、円柱状の空孔を有する低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また、第2の前駆体溶液の組成については、前記実施形態の組成に限定されることなく、溶媒を100として、界面活性剤0.1から10、シリカ誘導体0.5から10、酸触媒0から5とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、層状の空孔を有する低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また、前記実施形態では、界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド ( $\text{CTAB} : \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) を用いたが、これに限定されることなく、他の界面活性剤を用いてもよいことは言うまでもない。

ただし、触媒として $\text{Na}^+$ イオンなどのアルカリイオンを用いると半導体材料としては、劣化の原因となるため、陽イオン型の界面活性剤を用い、触媒としては酸触媒を用いるのが望ましい。酸触媒としては、 $\text{HCl}$ の他、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、燐酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 等を用いてもよい。

またシリカ誘導体としては、 $\text{TMOs}$ に限定されることなく、テトラエトキシシラン ( $\text{TEOS} : \text{Tetraethoxy Silane}$ ) などのシリコンアルコキシド材料を用いるのが望ましい。

また溶媒としては水  $\text{H}_2\text{O}$ /アルコール混合溶媒を用いたが、

水のみでもよい。

さらにまた、焼成雰囲気としては窒素雰囲気を用いたが、減圧下でもよく、大気中でもよい。望ましくは窒素と水素の混合ガスからなるフォーミングガスを用いた焼成を追加することにより、耐湿性が向上し、リーク電流の低減を図ることが可能となる。

また、界面活性剤、シリカ誘導体、酸触媒、溶媒の混合比については適宜変更可能である。

さらに、予備重合工程は、30から150℃で1時間乃至120時間保持するようにしたが、望ましくは、60から120℃、更に望ましくは90℃とする。

また、焼成工程は、400℃1時間としたが、300℃から500℃で1乃至5時間程度としてもよい。望ましくは350℃から450℃とする。

さらにまたシリル化工程はシリル化剤蒸気に曝すことによって行ったが、溶液、ミストなどを用いてもよいことはいうまでもない。

#### 実施形態10

なお、前記第9の実施形態では、メソポーラスシリカ薄膜の形成は、前駆体溶液に浸せきすることによって行ったが、浸せきに限定されることなく、図10に示すように、ディップコート法を用いてもよい。

すなわち、調整された前駆体溶液の液面に対して基板を垂直に1mm/s乃至10m/sの速度で下降させて溶液中に沈め、0秒間乃至1時間静置する。

そして所望の時間経過後再び、基板を垂直に1mm/s乃至10m/sの速度で上昇させて溶液から取り出す。

そして、前記第9の実施形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形

成する。最後に、シリル化を行い、空孔hを囲む骨格が疎水性層Sで被覆せしめられたメソポーラスシリカ薄膜を得る。

なお、界面活性剤としてCATBを用いるとともにシリカ誘導体としてTEOSを用いる場合、これらの比率により、得られる構造体の構造が変化することがわかっている。

例えばCATB/TEOSなど界面活性剤とシリカ誘導体の分子比が0.3から0.8であるときはネットワーク構造（キュービク）となることがわかっている。この分子比よりも小さく、0.1から0.5であるときは円柱状の空孔が配向してなる低誘電率絶縁膜となり、一方分子比よりも大きく、0.5から2であるときは層状の空孔が配向してなる低誘電率絶縁膜となる。

加えて、前記実施形態では、FRAMの層間絶縁膜について説明したが、シリコンを用いた種々の半導体デバイス、HEMTなど化合物半導体を用いたデバイスをはじめとする高速デバイス、マイクロ波ICなどの高周波デバイス、MFMI S型の高集積強誘電体メモリ、フィルムキャリアなどを用いたマイクロ波伝送線路あるいは多層配線基板、などにも適用可能である。

以上説明してきたように、本発明によれば、空孔hを囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられたポーラス構造の無機絶縁膜を構成しているため、容易に制御性よく、機械的強度が高く低誘電率の絶縁膜を得ることが可能となる。

また、特に層間絶縁膜として、有効な低誘電率薄膜を得ることが可能となる。

#### 実施形態11

本発明の第11の実施形態として、この低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いたFRAMについて説明する。

このFRAMは、図19(a)および(b)に示すように、

シリコン基板 1 表面に形成された素子分離絶縁膜 2 で囲まれた素子領域に形成されたスイッチングトランジスタと、強誘電体キャパシタとからなるもので、本発明ではスイッチングトランジスタと強誘電体キャパシタの下部電極 9 との間に層間絶縁膜として本発明の低誘電率薄膜 7 を用いたことを特徴とするものである。この低誘電率薄膜は、図 19 (b) に要部拡大斜視図を示すように、基板表面に形成され 3 次元ネットワーク構造を有する空孔 h を具備してなるポーラス構造をもつように形成されたメゾポーラスシリカ薄膜からなるものである。

他は通常の方法で形成される。このスイッチングトランジスタはシリコン基板 1 表面にゲート絶縁膜 3 を介して形成されたゲート電極 4 と、このゲート電極 4 を挟むように形成されたソース領域 5 およびドレイン領域 6 と、このドレイン領域 6 にコンタクト 8 を介して下部電極 9 が接続されており、一方ソースドレイン領域はビット線 B L に接続されている。

一方強誘電体キャパシタは下部電極 9 と上部電極 11 との間に P Z T からなる強誘電体薄膜 10 を挟んでなるものである。

図 8 (a) 乃至 (d) に示した図を用いてこの F R A M の製造工程について説明する。

まず、通常の方法で、シリコン基板 1 表面にゲート絶縁膜 3 を介して形成されたゲート電極 4 を形成するとともに、このゲート電極 4 をマスクとして不純物拡散を行いソース領域 5 およびドレイン領域 6 を形成する (図 8 (a))。

続いて、本発明の方法で、3 次元ネットワーク構造を有する空孔を具備してなるポーラス構造をもつようにメゾポーラスシリカ薄膜を形成する (図 8 (b))。

すなわち、図 2 (a) に示すように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB:  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ ) と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン (TMOS: Tetramethoxy Silane) と、酸触媒としての塩酸 (HCl) とを、 $H_2O$ /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体 (プレカーサー) 溶液を調製する。この前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.02、シリカ誘導体 0.4、酸触媒 2 として混合し、この混合溶液内に前記 MOSFET の形成された基板を浸せきし図 2 (b) に示すように、混合容器を密閉したのち、30 から 150 °C で 1 時間乃至 120 時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて (予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を鑄型とする、メソポーラスシリカ薄膜を形成する。

この自己凝集体は図 4 (a) に示すように  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)Br^-$  を 1 分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体 (図 4 (b)) を形成し、高濃度化により (図 4 (c))、界面活性剤が配向してなる円筒体 (図 4 (e)) が形成され、さらにこれが、3 次元ネットワーク状の円筒体へと相変化する。

そして基板を引き上げ、水洗、乾燥を行った後、400 °C の酸素雰囲気中で 3 時間加熱・焼成し、鑄型の界面活性剤を完全に熱分解除去して 3 次元ネットワーク状のポーラス構造体純粋なメソポーラスシリカ薄膜を形成する。なお、この焼成雰囲気は配慮が必要である。

このようにして、図 8 (b) に示すように本発明実施形態の低誘電率薄膜 7 が形成されるが、実際にはビット線 BL を形成するため、この低誘電率薄膜は 2 回に分けて形成しなけ

ればならない。

この後、通常の方法で、この低誘電率薄膜 7 にコンタクトホール 8 を形成する。そして、このコンタクトホール内に高濃度にドーパされた多結晶シリコン層からなる埋め込みプラグを形成する。この後、イリジウムをターゲットとし、アルゴンと酸素との混合ガスを用いて、酸化イリジウム層を形成する。そして更にこの上層にプラチナをターゲットとして用いてプラチナ層を形成する。このようにして図 8 (c) に示すように、膜厚 50 nm 程度の酸化イリジウム層、および膜厚 200 nm 程度のプラチナ層を形成し、これをフォトリソグラフィによりパターンニングし、下部電極 9 を形成する。

次に、この下部電極 9 の上に、ゾルゲル法によって、強誘電体膜 10 として PZT 膜を形成する。出発原料として、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  の混合溶液を用いた。この混合溶液をスピコートした後、150℃で乾燥させ、ドライエアー雰囲気において 400℃で 30 分の仮焼成を行った。これを 5 回繰り返した後、 $\text{O}_2$  の雰囲気中で、700℃以上の熱処理を施した。このようにして、250 nm の強誘電体膜 10 を形成した。なお、ここでは、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  において、 $x$  を 0.52 として (以下 PZT (52/48) と表す)、PZT 膜を形成している (図 8 (d))。

さらに、強誘電体膜 10 の上に、スパッタリングにより酸化イリジウムとイリジウムとの積層膜 11 を形成する。この酸化イリジウム層とイリジウム層との積層膜を、上部電極 11 する。ここでは、イリジウム層と酸化イリジウム層とをあわせて 200 nm の厚さとなるように形成した。このようにして、強誘電体キャパシタを得ることができ、図 19 に示した FRAM が形成される。

かかる構成によれば、層間絶縁膜が 3 次元ネットワーク構

造をもつメソポーラスシリカ薄膜からなる低誘電率薄膜で構成されているため、層間絶縁膜に起因する容量が低減され、スイッチング特性が良好で、高速動作の可能な F R A M を形成することが可能となる。

また、基板表面に 3 次元ネットワーク構造をもつように空孔が形成されているため、基板表面全体にわたって均一に低誘電率をもつことになり、特に上層の下部電極および配線、下地基板に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜となる。従ってリーク電流もなく、長寿命の層間絶縁膜となる。

なお、前駆体溶液の組成については、前記実施形態の組成に限定されることなく、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.05 から 0.5、シリカ誘導体 0.1 から 1、酸触媒 0 から 5 とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、3 次元ネットワーク構造の空孔を有する低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

特に、界面活性剤として C A T B を用いるとともにシリカ誘導体として T E O S を用いる場合、これらの比率により、得られる構造体の構造が変化することがわかっている。

例えば C A T B / T E O S など界面活性剤とシリカ誘導体の分子比が 0.3 から 0.8 であるときはネットワーク構造（キュービック）となることがわかっている。この分子比よりも小さいときは円柱状の空孔が配向してなる低誘電率絶縁膜となり、一方この分子比よりも大きいときは層状の空孔が配向してなる低誘電率絶縁膜となる。

また、前記実施形態では、界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド（C T A B :  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ ）を用いたが、これに限定されることなく、他の界面活性剤を用いてもよいことは言うまで



もない。

ただし、触媒としてNaイオンなどのアルカリイオンを用いると半導体材料としては、劣化の原因となるため、陽イオン型の界面活性剤を用い、触媒としては酸触媒を用いるのが望ましい。酸触媒としては、HClの他、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、燐酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 等を用いてもよい。

またシリカ誘導体としては、TMOsに限定されることなく、テトラエトキシシラン(TEOS: Tetraethoxy Silane)などのシリコンアルコキシド材料を用いるのが望ましい。

また溶媒としては水 $\text{H}_2\text{O}$ /アルコール混合溶媒を用いたが、水のみでもよい。

さらにまた、焼成雰囲気としては酸素雰囲気を用いたが、大気中でも、減圧下でも、窒素雰囲気中でもよい。望ましくは窒素と水素の混合ガスからなるフォーミングガスを用いた焼成を追加することにより、耐湿性が向上し、リーク電流の低減を図ることが可能となる。

また、界面活性剤、シリカ誘導体、酸触媒、溶媒の混合比については適宜変更可能である。

さらに、予備重合工程は、30から150℃で1時間乃至120時間保持するようにしたが、望ましくは、60から120℃、更に望ましくは90℃とする。

また、焼成工程は、400℃1時間としたが、300℃から500℃で1乃至5時間程度としてもよい。望ましくは350℃から450℃とする。

また図1(c)に示すように、周期的な3次元ネットワーク構造の空孔hをもつ無機絶縁膜を構成するようにすれば、さらに誘電率の均一化を図ることが可能となる。

実施形態 1 2

なお、前記第 1 1 の実施形態では、メゾポーラスシリカ薄膜の形成は、前駆体溶液に浸せきすることによって行ったが、浸せきに限定されることなく、図 1 0 に示すように、ディップコート法を用いてもよい。

すなわち、調製された前駆体溶液の液面に対して基板を垂直に  $1 \text{ mm/s}$  乃至  $10 \text{ mm/s}$  の速度で下降させて溶液中に沈め、0 秒間乃至 1 時間静置する。

そして所望の時間経過後再び、基板を垂直に  $1 \text{ mm/s}$  乃至  $10 \text{ mm/s}$  の速度で上昇させて溶液から取り出す。

そして最後に、前記第 1 の実施形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して 3 次元ネットワーク構造の空孔からなる純粋なメゾポーラスシリカ薄膜を形成する。

#### 実施形態 1 3

なお、前記第 1 の実施形態では、メゾポーラスシリカ薄膜の形成は、前駆体溶液に浸せきすることによって行ったが、浸せきに限定されることなく、図 9 に示すように、スピコート法によってもよい。

前記実施形態と同様にして形成された前駆体溶液をスピナー上に載置された被処理基板表面に滴下し、 $500$  乃至  $5000 \text{ rpm}$  で回転し、メゾポーラスシリカ薄膜を得る。

そして最後に、前記第 1 の実施形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して 3 次元ネットワーク構造の空孔からなる純粋なメゾポーラスシリカ薄膜を形成する。

かかる構成によれば、3 次元ネットワーク構造の空孔からなるポーラス構造をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。また、層間絶縁膜として用いる場合には、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造

をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

なお、前記実施形態では、スピナーを用いた塗布方法について説明したが、刷毛で塗布するいわゆる刷毛塗り法も適用可能である。

以上説明してきたように、本発明によれば、3次元ネットワーク構造の空孔をもつポーラス構造を容易に制御性よく、形成することができ、機械的強度が高く低誘電率の絶縁膜を得ることが可能となる。

#### 実施形態14

本発明の第14の実施形態として、この低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いた多層配線構造の半導体装置について説明する。

この半導体装置は、図20(a)および(b)に示すように、層間絶縁膜を、空孔内に支柱を含む周期的ポーラス構造を具備してなる低誘電率絶縁膜で構成したことを特徴とする。

ここでは、この層間絶縁膜を空孔内に支柱としての支持体を含む2層構造の低誘電率絶縁膜で構成し、図21に示すように、第1の配線層12にコンタクトするコンタクトホールHを有する第1の層間絶縁膜13aを層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインで構成するとともに、前記第1の層間絶縁膜13a上に形成される上層側の第2の配線層14の配線間領域に充填される第2の層間絶縁膜13bを、筒状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインで構成したことを特徴とするものである。

すなわち、シリコン基板1S表面に形成された素子分離絶縁膜(図示せず)で囲まれた素子領域表面に形成された第1の配線層12と第2の配線層14との間に、形成される層間絶縁膜の下層側を、層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第1の層間絶縁膜13aとし、上層側の第2の配線層の配線パターン間領域に線間

絶縁膜として形成される第2の層間絶縁膜13bを、前記第2の層間絶縁膜は筒状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインで構成している。

他の部分については図示および説明を省略するが通常の構造である。

図22(a)乃至(d)にこの層間絶縁膜の製造工程について説明する。

まず、図22(a)に示すように、通常の方法で、シリコン基板11表面に所望の半導体領域を形成し、第1の配線層を形成する。

続いて、本発明の方法で、基板表面に平行となるように層状の空孔が基板表面に平行となるように周期的に配列された第2の周期的ポーラス構造ドメインからなるポーラスシリカ薄膜を形成する(図22(b))。

すなわち、図23(a)に示すように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB:  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ )と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン(TMOS: Tetramethoxy Silane)と、酸触媒としての塩酸(HCl)とを、 $H_2O$ /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体(プレカーサー)溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を100として、界面活性剤0.5、シリカ誘導体5、酸触媒2として混合し、この混合溶液内に前記第1の配線層12の形成された基板を浸せきし図3(b)に示すように、混合容器を密閉したのち、30から150℃で1時間乃至120時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて(予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を鋳型とする、メソポーラスシリカ薄膜を形成する。

この自己凝集体は図23(a)に示すように  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$

B r<sup>-</sup>を1分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体（図23（b））を形成し、高濃度化により界面活性剤が配向してなる層状構造の薄膜（図25（a））が形成されてなるものである。

この後、0～90℃の酸化マグネシウム水溶液に数秒から5時間浸せきすることにより、マグネシア超微粒子で界面活性剤の一部を置換し、図25（b）に示すようにマグネシア超微粒子の支柱Sを形成する。ここで温度は20～30℃が望ましく、浸せき時間は交換する粒子径が大きいと拡散が遅く、粒子径が小さいと拡散が早いため、粒子径によって調整する必要がある。拡散においては温度依存性は小さいが、反応に際しては温度依存性は大きい。

そして基板を引き上げ、水洗、乾燥を行った後、400℃の窒素雰囲気中で3時間加熱・焼成し、鋳型の界面活性剤を完全に熱分解除去して図25（c）に示すように、支柱Sを有する純粋なポーラスシリカ薄膜を形成する。なお支柱の形状としては偏平な超微粒子や直鎖のクラスターなど適宜変更可能である。

このようにして、図22（b）に示すように第1の層間絶縁膜13aが形成される。

そして図22（c）に示すようにこの第1の層間絶縁膜13aにスルーホールHを形成し、通常の方法により、第2の配線層14を形成する。

この後、第2の層間絶縁膜13bを形成する。形成に際しては、前記第1の層間絶縁膜13aの形成工程と同様に形成するが、前駆体溶液の組成のみを、変えたものを用いる。ここでは、前駆体溶液の仕込みのモル比は、溶媒を100として、界面活性剤0.05、シリカ誘導体0.1、酸触媒2として混合する。他の工程はまったく同様にして形成する。

このようにして、図 2 2 ( d ) に示すように筒状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメインからなる第 2 の層間絶縁膜 1 3 b を得る。

この自己凝集体は図 2 3 ( a ) に示すように  $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)Br^-$  を 1 分子とする複数の分子が凝集してなる球状のミセル構造体 ( 図 2 3 ( b ) ) を形成し、高濃度化により界面活性剤が配向してなる多孔体 ( 図 2 3 ( c ) ) が形成され、置換により界面活性剤の分子の一部を ( Si および Ge を含む ) 金属酸化物前駆体で置換し、支柱 S を形成し、焼成することにより、図 2 3 ( e ) に示すように支柱 S を有する空孔の配列された層間絶縁膜が形成されてなるものである。なお支柱 ( 柱状体からなる支持体 ) については必ずしも配向していなくてもよい。

なお、さらに図 2 3 ( d ) および図 2 3 ( f ) に示すように、1 個の空孔内に 2 本の支柱を形成し、焼成することにより形成した構造もより機械的強度が高く有効である。

図 2 4 はこの状態での断面状態を示す構造説明図である。この図からあきらかなように空孔が層状に形成され、空孔内に支柱を有するポーラスな薄膜からなる第 1 の層間絶縁膜 1 3 a と筒状の空孔が周期的に配列され、空孔内に支柱を有する第 2 の層間絶縁膜 1 3 b とから構成されていることがわかる。

このようにして形成された多層配線構造を備えた半導体装置は、層間絶縁膜が、第 1 の層間絶縁膜と第 2 の層間絶縁膜との 2 層構造となっており、第 1 の層間絶縁膜では、コンタクトホール H を囲む領域では層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインを構成しているため、層間の容量を低減することができる。また、線間絶縁膜を構成する上層配線領域では横方向に筒状の空孔が配列されているため、横方向の容量がより低減される。そしてこの第 2 の層間絶縁

膜は、筒状の空孔の配列方向が第2の配線層14の配線パターンの配線方向と平行となるように配向しているため、配線間の短絡の問題もなく、信頼性の高い半導体装置を提供することが可能となる。

#### 実施形態15

本発明の第15の実施形態として、低誘電率薄膜を層間絶縁膜として用いたFRAMについて説明する。

このFRAMは、図26(a)に示すように、シリコン基板1表面に形成された素子分離絶縁膜2で囲まれた素子領域に形成されたスイッチングトランジスタと、強誘電体キャパシタとからなるもので、本発明ではスイッチングトランジスタと強誘電体キャパシタの下部電極9との間に層間絶縁膜として本発明の低誘電率薄膜7を用いたことを特徴とするもので、この低誘電率薄膜は、図26(b)に要部拡大斜視図を示すように、支柱Sを有する筒状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメイン7cと、前記第1のポーラス構造ドメイン7cとは異なる方向に支柱Sを有する筒状の空孔が周期的に配列された第2のポーラス構造ドメイン7sとが基板表面に繰り返し積層されていることを特徴とする。

かかる構成によれば、機械的強度の大幅な向上をはかることができるとともに、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ極めて信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。

他は通常の方法で形成される。このスイッチングトランジスタはシリコン基板1表面にゲート絶縁膜3を介して形成されたゲート電極と、このゲート電極を挟むように形成されたソース領域5およびドレイン領域6と、このドレイン領域6にコンタクト8を介して下部電極9が接続されており、一方ソースドレイン領域はビット線BLに接続されている。

一方強誘電体キャパシタは下部電極9と上部電極11との間にPZTからなる強誘電体薄膜10を挟んでなるもの

である。

ここでは、第3の実施の形態で説明した図8(a)乃至(d)を用いてF R A Mの製造工程について説明する。

まず、通常の方法で、シリコン基板1表面にゲート絶縁膜3を介して形成されたゲート電極4を形成するとともに、このゲート電極をマスクとして不純物拡散を行いソース領域5およびドレイン領域6を形成する(図8(a))。

続いて、本発明の方法で、基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ポーラス構造ドメインを複数含むようにポーラスシリカ薄膜を形成する(図8(b))。

すなわち、図8(a)に示したように、まず界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(C T A B :  $C_{10}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$ )と、シリカ誘導体としてテトラメトキシシラン(T M O S : Tetramethoxy Silane)と、酸触媒としての塩酸(HCl)とを、 $H_2O$ /アルコール混合溶媒に溶解し、混合容器内で、前駆体(プレカーサー)溶液を調整する。この前駆体溶液の仕込みのモル比としては、溶媒を100として、界面活性剤0.05、シリカ誘導体0.1、酸触媒2として混合してなる第1の前駆体溶液と、溶媒を100として、界面活性剤0.5、シリカ誘導体5、酸触媒2で混合してなる第2の前駆体溶液とを用意する。そして、図9に示したように、このようにして形成された第1および第2の前駆体溶液を夫々のノズルから、スピナー上に載置された基板1表面に滴下し、500乃至5000rpmで回転し、メソポーラスシリカ薄膜を得る。そして30から150℃で1時間乃至120時間保持することによりシリカ誘導体を加水分解重縮合反応で重合させて(予備架橋工程)、界面活性剤の周期的な自己凝集体を鋳型



とする、メゾポーラスシリカ薄膜を形成する。なお予備架橋工程は望ましくは60から120℃更に望ましくは70℃から90℃、時間も12～72時間程度がより望ましい。

この後、アルミナシリカ水溶液と0～90℃、望ましくは20～30℃で数秒から5時間接触させることにより、この界面活性剤の一部をアルミナイオン、アルミナ分子、アルミナ分子の重合体もしくはアルミナ超微粒子で置換し、支柱を形成する。

そして最後に、前記第14の実施形態と同様に、焼成することにより、界面活性剤を完全に熱分解、除去して純粋なポーラスシリカ薄膜を形成する。

このようにして、図26(a)および(b)に示すように本発明実施形態の低誘電率薄膜7が形成されるが、実際にはビット線BLを形成するため、この低誘電率薄膜は2回に分けて形成しなければならない。このビット線BLの形成前と形成後に異なる組成比の前駆体溶液を用いて空孔配列の異なる2層構造の層間絶縁膜を形成するようにしてもよい。

また、前記実施形態では前駆体溶液を基板表面に塗布した後に予備架橋を行うようにしたが、予備架橋を行った後に基板表面に塗布するようにしてもよい。かかる構成によれば、前駆体溶液同士が混ざりにくく、相互の状態を維持することができるため、より容易に複数の周期ポーラス構造をもつ層間絶縁膜を容易に形成することが可能となる。また呼び架橋を行うことにより、生産性の向上を図ることが可能となる。

この後、通常の方法で、この低誘電率薄膜7にコンタクトホール8を形成する。そして、このコンタクトホール内に高濃度にドーパされた多結晶シリコン膜を埋め込みプラグを形成した後、イリジウムをターゲットとし、アルゴンと酸素との混合ガスを用いて、酸化イリジウム層を形成する。そし

て更にこの上層にプラチナをターゲットとして用いてプラチナ層を形成する。このようにして図 8 (c) に示すように、膜厚 50 nm 程度の酸化イリジウム層、および膜厚 200 nm 程度のプラチナ層を形成し、これをフォトリソグラフィによりパターンニングし、下部電極 9 を形成する。

次に、この下部電極 9 の上に、ゾルゲル法によって、強誘電体膜 10 として P Z T 膜を形成する。出発原料として、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  の混合溶液を用いた。この混合溶液をスピンコートした後、150℃で乾燥させ、ドライエアー雰囲気において400℃で30分の仮焼成を行った。これを5回繰り返した後、 $\text{O}_2$  の雰囲気中で、700℃以上の熱処理を施した。このようにして、250 nm の強誘電体膜 10 を形成した。なお、ここでは、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  において、 $x$  を 0.52 として（以下 P Z T (52 / 48) と表す）、P Z T 膜を形成している（図 8 (d)）。

さらに、強誘電体膜 10 の上に、スパッタリングにより酸化イリジウムとイリジウムとの積層膜 11 を形成する。この酸化イリジウム層とイリジウム層との積層膜を、上部電極 11 とする。ここでは、イリジウム層と酸化イリジウム層とをあわせて 200 nm の厚さとなるように形成した。このようにして、強誘電体キャパシタを得ることができ、図 26 に示した F R A M が形成される。

かかる構成によれば、層間絶縁膜がメソポーラスシリカ薄膜からなる低誘電率薄膜で構成されているため、層間絶縁膜に起因する容量が低減され、スイッチング特性が良好で、高速動作の可能な F R A M を形成することが可能となる。

また、周期的なポーラス構造をもつため、機械的強度を高めることができ、信頼性の高い絶縁膜を得ることが可能となる。また、互いに異なる方向に筒状の空孔が周期的に配列された第 1 および第 2 のポー

ラス構造ドメインが繰り返し配列されているため、空孔が、上層配線および下層配線に対して開口部を持たない閉じた構造をとることができ、耐湿性に優れ信頼性の高い有効な低誘電率薄膜としての役割を奏効する。従ってリーク電流もなく、長寿命の層間絶縁膜となる。

なお、第 1 および第 2 の前駆体溶液の組成については、前記実施形態の組成に限定されることなく、溶媒を 100 として、界面活性剤 0.01 から 0.1、シリカ誘導体 0.01 から 0.5、酸触媒 0 から 5 とするのが望ましい。かかる構成の前駆体溶液を用いることにより、筒状の空孔を有する低誘電率絶縁膜を形成することが可能となる。

また各実施形態において、低誘電率絶縁膜は空孔率 50 % 以上とすることが可能である。

また、前記実施形態では、界面活性剤として陽イオン型のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド ( $\text{CTAB} : \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ) を用いたが、これに限定されることなく、他の界面活性剤を用いてもよいことは言うまでもない。

ただし、触媒として  $\text{Na}^+$  イオンなどのアルカリイオンを用いると半導体材料としては、劣化の原因となるため、陽イオン型の界面活性剤を用い、触媒としては酸触媒を用いるのが望ましい。酸触媒としては、 $\text{HCl}$  の他、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、燐酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  等を用いてもよい。

またシリカ誘導体としては、 $\text{TMOs}$  に限定されることなく、テトラエトキシシラン ( $\text{TEOS} : \text{Tetraethoxy Silane}$ ) などのシリコンアルコキシド材料を用いるのが望ましい。

また溶媒としては水  $\text{H}_2\text{O}$ /アルコール混合溶媒を用いたが、水のみでもよい。

さらにまた、焼成雰囲気としては窒素雰囲気を用いたが、

酸素雰囲気で行うのが望ましく、また大気中、減圧中、窒素雰囲気中でもよい。望ましくは窒素と水素の混合ガスからなるフォーミングガスを用いた焼成を追加することにより、耐湿性が向上し、リーク電流の低減を図ることが可能となる。

また、界面活性剤、シリカ誘導体、酸触媒、溶媒の混合比については適宜変更可能である。

さらに、予備架橋工程は、30から150℃で1時間乃至120時間保持するようにしたが、望ましくは、60から120℃、更に望ましくは90℃とする。

また、焼成工程は、400℃1時間としたが、300℃から500℃で1乃至5時間程度としてもよい。望ましくは350℃から450℃とする。

また支柱の形成に際してはアルミナに代えてシラノール分子を用いるようにしてもよい。この場合はシリカ水溶液を加熱して予備架橋を行った後、シラノール分子を含む溶液を接触させ、シラノール分子と置換するようにしてもよい。

また、これらの低誘電率絶縁膜の変形例として、図12に示すように基板表面に平行に形成された層状の空孔に支柱Sを有するポーラス構造ドメインと、基板表面に垂直に形成された層状の空孔に支柱Sを有するポーラス構造ドメインとが規則的に配列せしめられた構造も有効である。

さらにまた、これらの低誘電率絶縁膜の変形例として、図27に示すように基板表面に平行に形成された層状の空孔に支柱Sを有するポーラス構造ドメインと、周期的に配列された筒状の空孔に1本または2本の支柱を有するポーラス構造ドメインとの積層構造からなる構造も有効である。

さらにまた、これらの低誘電率絶縁膜の変形例として、図14に示すように基板表面に平行に形成された層状の空孔に支柱Sを有するポーラス構造ドメインと、周期的に配列さ

れた筒状の空孔に支柱を有するポーラス構造ドメインとの積層構造、すなわち、図 28 に示した構造が、面内で異なる方向に混在しているような構造も有効である。

加えて、これらの低誘電率絶縁膜の変形例として、図 15 に示すように支柱 S を有する空孔がアランダムに配列されている、いわゆるアモルファスポーラス構造も有効である。

加えて、前記実施形態では、FRAM の層間絶縁膜について説明したが、バイポーラ、BiCMOS、CMOS などのシリコンデバイス、HEMT などの他の高速デバイス、マイクロ波 IC などの高周波デバイス、MFMI S 型の高集積強誘電体メモリなどにも適用可能である。

#### 産業上の利用可能性

以上説明してきたように、本発明によれば、より機械的強度が高く誘電率の低い絶縁膜を提供することが可能となる。

また、特に層間絶縁膜として、有効な低誘電率薄膜を得ることが可能となる。

## 請求の範囲

1. 基板表面に形成され、空孔率50%以上の無機絶縁膜を含むことを特徴とする半導体装置。
2. 前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、空孔が配向性を具備していることを特徴とする請求の範囲1に記載の半導体装置。
3. 基板表面に形成され、2種以上の周期的ポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする請求の範囲1に記載の半導体装置。
4. 前記無機絶縁膜は、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメインと、基板表面に垂直な方向に層状の空孔が周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインとが繰り返し配列されていることを特徴とする請求の範囲1に記載の半導体装置。
5. 前記無機絶縁膜は、円柱状の空孔が周期的に配列された第1のポーラス構造ドメイン層と、層状の空孔が基板表面に平行に周期的に配列された第2のポーラス構造ドメイン層とが基板表面に平行に繰り返し積層されていることを特徴とする請求の範囲1に記載の半導体装置。
6. 前記無機絶縁膜は、半導体基板または半導体基板上に形成された第1層配線導体と、この上層に形成される第2層配線導体との間に介在せしめられる層間絶縁膜であることを特徴とする請求の範囲1乃至5のいずれかに記載の半導体装置。
7. 前記層間絶縁膜は、前記第1層配線導体上に形成され、前記第1層配線導体にコンタクトするようにコンタクトホールを有する第1の層間絶縁膜と、前記第1の層間絶縁膜上に形成される第2層配線導体の配線間領域に充填される第2の層間絶縁膜とからなり、前記第1の層間絶縁膜は、層状の空孔が周期的に配列された第2のポーラス構造ドメインから構成されることを特徴とする請求の範囲6に記載の半導体装置。
8. 前記層間絶縁膜は、前記第1層配線導体上に形成され、前記第1層配線導体にコンタクトするようにコンタクトホールを有する第1の

層間絶縁膜と、前記第 1 の層間絶縁膜上に形成される第 2 層配線導体の配線間領域に充填される第 2 の層間絶縁膜とからなり、前記第 1 の層間絶縁膜は、層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインから構成されるとともに、前記第 2 の層間絶縁膜は円柱状の空孔が周期的に配列された第 1 のポーラス構造ドメインから構成されることを特徴とする請求の範囲 6 記載の半導体装置。

9. 前記層間絶縁膜は、前記第 1 層配線導体上に形成され、前記第 1 層配線導体にコンタクトするようにコンタクトホールを有する第 1 の層間絶縁膜と、前記第 1 の層間絶縁膜上に形成される第 2 層配線導体の配線間領域に充填される第 2 の層間絶縁膜とからなり、前記第 1 の層間絶縁膜は、前記基板表面に平行となるように形成された層状の空孔が周期的に配列された第 2 のポーラス構造ドメインから構成されるとともに、前記第 2 の層間絶縁膜は前記基板表面にほぼ垂直となるように形成された層状の空孔が周期的に配列された第 3 のポーラス構造ドメインから構成されることを特徴とする請求の範囲 4 記載の半導体装置。

10. シリカ誘導体と界面活性剤を含み、空孔が周期的に配列されるような第 1 の組成比をもつように第 1 の前駆体溶液を生成する工程と、

シリカ誘導体と界面活性剤を含み、空孔が周期的に配列されるような第 2 の組成比をもつように第 2 の前駆体溶液を生成する工程と、

前記第 1 及び第 2 の前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程と、

前記予備架橋工程で架橋反応の開始された前記第 1 及び第 2 の前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、

前記第 1 及び第 2 の前駆体溶液が接触せしめられた基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含み絶縁膜を形成するようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

11. シリカ誘導体と界面活性剤を含み、空孔が周期的に配列されるような第 1 の組成比をもつように第 1 の前駆体溶液を生成する工程と、

シリカ誘導体と界面活性剤を含み、空孔が周期的に配列されるような第２の組成比をもつように第２の前駆体溶液を生成する工程と、

前記第１及び第２の前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、

前記第１及び第２の前駆体溶液が接触せしめられた基板を加熱し、架橋反応を開始する予備架橋工程と、

前記基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含み絶縁膜を形成するようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

１２．前記接触工程は、基板を前記第１および第２の前駆体溶液に順次繰り返し浸せきする工程であることを特徴とする請求の範囲１０または１１に記載の半導体装置の製造方法。

１３．前記接触工程は、基板を前記第１の前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程と前記第２の前駆体溶液に浸せきし、所望の速度で引き上げる工程とを含むことを特徴とする請求の範囲１０または１１に記載の半導体装置の製造方法。

１４．前記接触工程は、前記第１および第２の前駆体溶液を基板上に順次繰り返し塗布する工程であることを特徴とする請求の範囲１０または１１に記載の半導体装置の製造方法。

１５．前記接触工程は、前記第１および第２の前駆体溶液を基板上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程であることを特徴とする請求の範囲１０または１１に記載の半導体装置の製造方法。

１６．前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ボース構造を具備してなることを特徴とする請求の範囲１に記載の半導体装置。

１７．前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように一方向に配向せしめられた円柱状の空孔を含む周期的ボース構造ドメインが複数含まれており、隣接する各ボース構造ドメインは互いに異なる方向に配向していることを特徴とする請求の範囲１に記載の半導体装置。

１８．前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行



となるように層状の空孔が周期的に一方向に配向せしめられた周期的ポーラス構造ドメインを具備してなることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の半導体装置。

19. シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記前駆体溶液が接触せしめられた基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含み絶縁膜を形成するようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

20. 前記接触工程に先立ち、さらに前記前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程を含むことを特徴とする請求の範囲 19 に記載の半導体装置の製造方法。

21. 前記接触工程は、前駆体溶液を基板上に塗布する工程であることを特徴とする請求の範囲 19 に記載の半導体装置の製造方法。

22. 前記接触工程は、前駆体溶液を基板上に滴下し、前記基板を回転させる回転塗布工程であることを特徴とする請求の範囲 19 に記載の半導体装置の製造方法。

23. 基板表面に形成され、空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられたポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする請求の範囲 1 に記載の半導体装置。

24. シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、前記前駆体溶液が接触せしめられた基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程と、

前記分解除去工程で得られたポーラス構造のシリカ薄膜に疎水性処理を行う工程とを含み、骨格表面を疎水性層で被覆してなるポーラス構造の絶縁膜を形成したことを特徴とする半導体装置の製造方法。

25. 前記疎水性処理工程は、シリル化工程であることを特徴とする請求の範囲 24 に記載の半導体装置の製造方法。

26. 基板表面に形成され、3 次元的なネットワークを構成する空孔

を有するポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする請求の範囲 1 記載の半導体装置。

27. 前記無機絶縁膜は、周期的な 3 次元的ネットワークを構成する空孔を有するポーラス構造を有することを特徴とする請求の範囲 26 に記載の半導体装置。

28. 基板表面に形成され、空孔内部に少なくとも 1 本の支持体を含むポーラス構造の無機絶縁膜を含むことを特徴とする請求の範囲 1 記載の半導体装置。

29. 前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、空孔が配向性を具備していることを特徴とする請求の範囲 28 に記載の半導体装置。

30. 前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、円柱状の空孔を含み、前記円柱状の空孔内に底面の直径を含むように配設された支持体を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする請求の範囲 28 に記載の半導体装置。

31. 前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように配向せしめられた円柱状の空孔を含み、前記円柱状の空孔内に底面の直径を含むように配設された支持体を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする請求の範囲 28 に記載の半導体装置。

32. 前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、層状の空孔を含み、前記層状の空孔内に層間を支持するように配設された柱状体を含む周期的ポーラス構造を具備してなることを特徴とする請求の範囲 28 に記載の半導体装置。

33. 前記無機絶縁膜は、基板表面に形成され、前記基板表面に平行となるように配向せしめられた層状の空孔を含むことを特徴とする請求の範囲 32 に記載の半導体装置。

34. 前記無機絶縁膜は、半導体基板または半導体基板上に形成された下層配線導体と、上層配線導体との間に介在せしめられる層間絶縁膜であることを特徴とする請求の範囲 28 乃至 33 のいずれかに記載

の半導体装置。

35. シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、  
前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、  
前記前駆体溶液の前記界面活性剤の少なくとも一部を分子サイズの支持体を構成する化合物で置換する置換工程と、  
前記基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含み絶縁膜を形成するようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

36. シリカ誘導体と界面活性剤を含む前駆体溶液を生成する工程と、  
前記前駆体溶液を昇温し、架橋反応を開始する予備架橋工程と、  
前記予備架橋工程で架橋反応の開始された前記前駆体溶液を基板表面に接触させる接触工程と、  
前記前駆体溶液の前記界面活性剤の少なくとも一部を分子サイズの支持体を構成する化合物で置換する置換工程と、  
前記基板を焼成し、前記界面活性剤を分解除去する工程とを含み絶縁膜を形成するようにしたことを特徴とする半導体装置の製造方法。

37. 前記置換工程は、前記界面活性剤の少なくとも一部を有機分子で置換する工程であることを特徴とする請求の範囲36に記載の半導体装置の製造方法。

38. 前記置換工程は、前記界面活性剤の少なくとも一部を無機分子で置換する工程であることを特徴とする請求の範囲36に記載の半導体装置の製造方法。

39. 前記置換工程は、無機化合物の超微粒子で前記界面活性剤を置換する工程であることを特徴とする請求の範囲37に記載の半導体装置の製造方法。

40. 前記無機化合物は水和マグネシア  $(MgO)_m(H_2O)_n$  であることを特徴とする請求の範囲37に記載の半導体装置の製造方法。

41. 前記置換工程は、無機化合物分子を拡散させて空孔内で成長させる工程を含むことを特徴とする請求の範囲36に記載の半導体装置の製造方法。

4 2 . 前記置換工程は、水酸化シリコン系分子の加水分解重縮合反応による直鎖のシラノール分子を単独もしくは複数交換で置換する工程を含むことを特徴とする請求の範囲 3 6 に記載の半導体装置の製造方法。

4 3 . 基板表面に形成され、2 種以上の周期的ポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする半導体装置。

4 4 . 基板表面に形成され、空孔を囲む骨格が疎水性層で被覆せしめられたポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする半導体装置。

4 5 . 基板表面に形成され、3 次元的なネットワークを構成する空孔を有するポーラス構造を有する無機絶縁膜を含むことを特徴とする半導体装置。

4 6 . 基板表面に形成され、空孔内部に少なくとも 1 本の支持体を含むポーラス構造の無機絶縁膜を含むことを特徴とする半導体装置。

図1

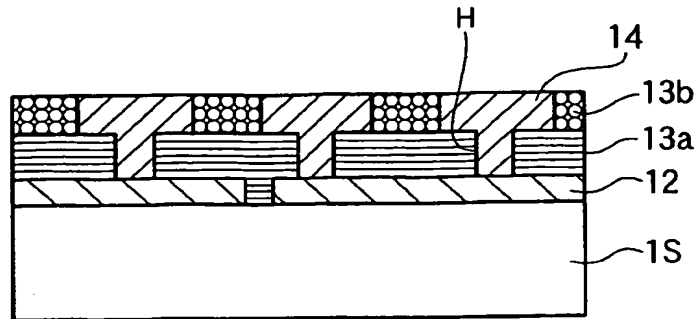


図2(a)

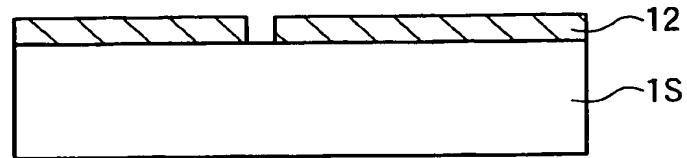


図2(b)

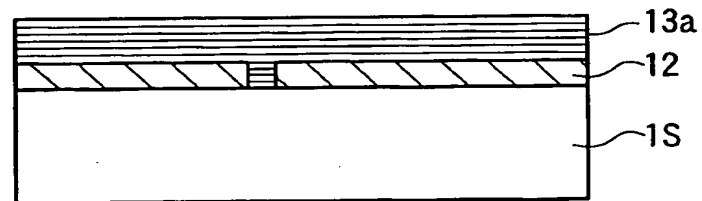


図2(c)

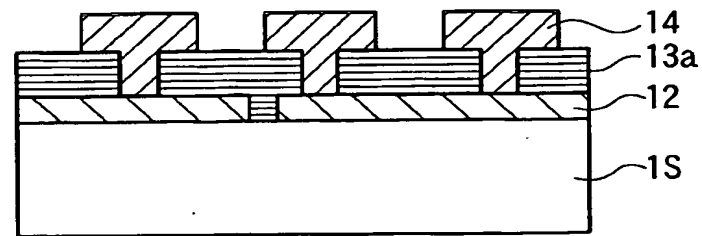


図2(d)

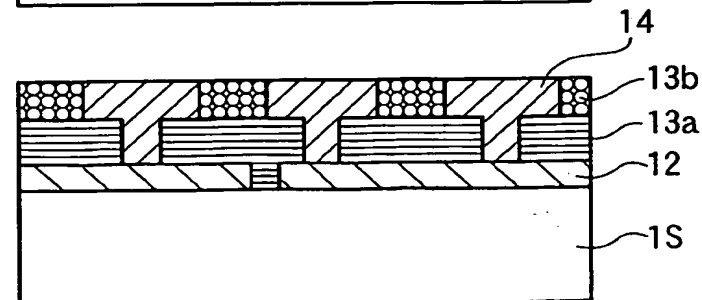


図3(a)

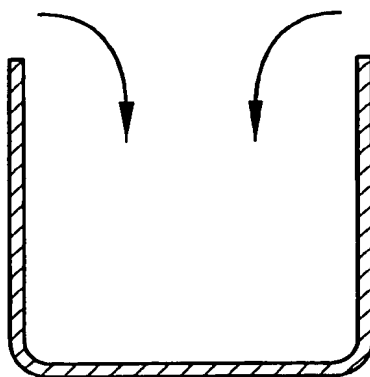
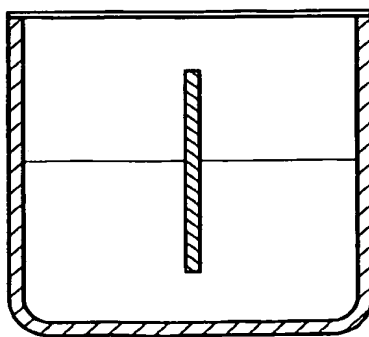


図3(b)



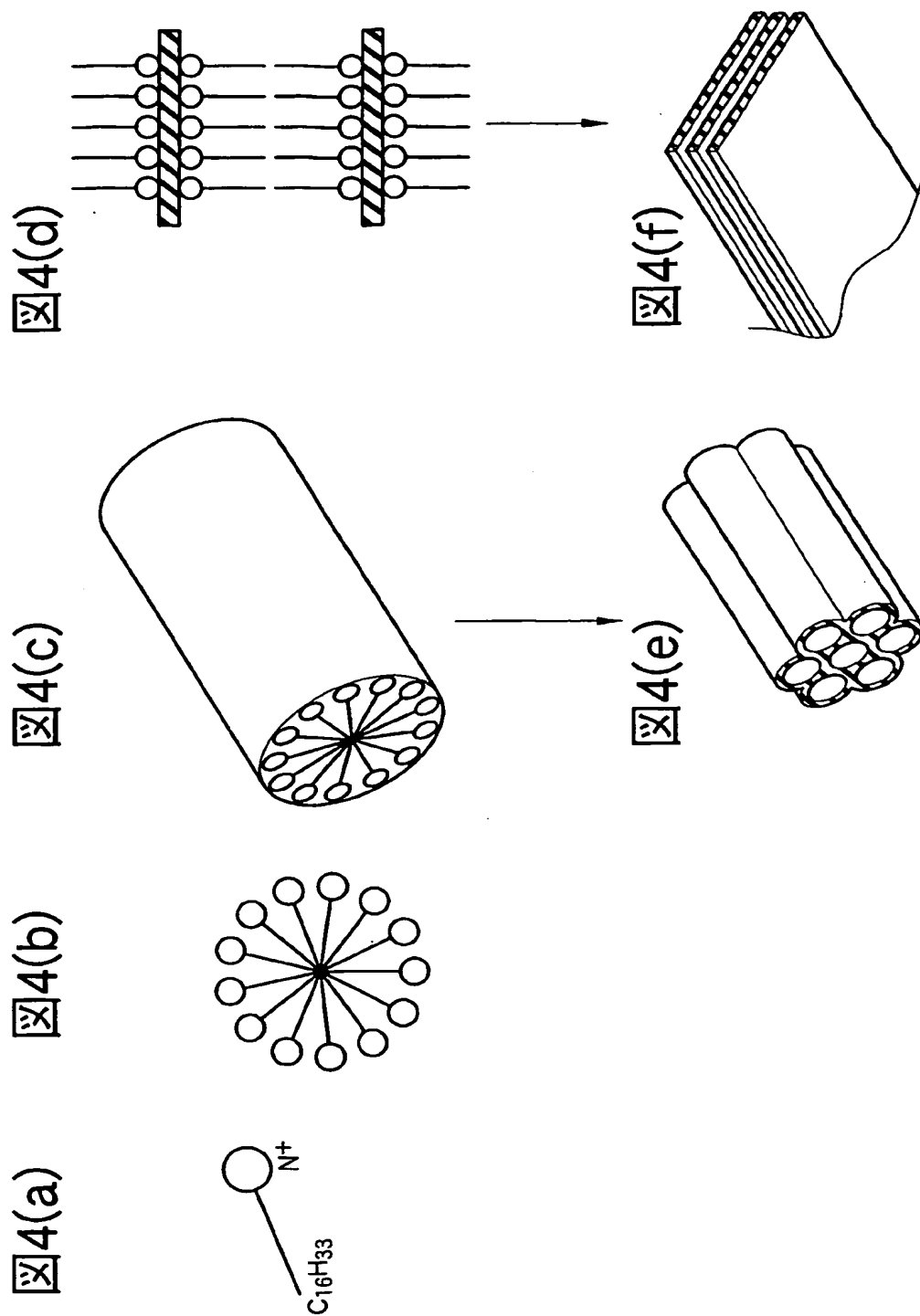


図5

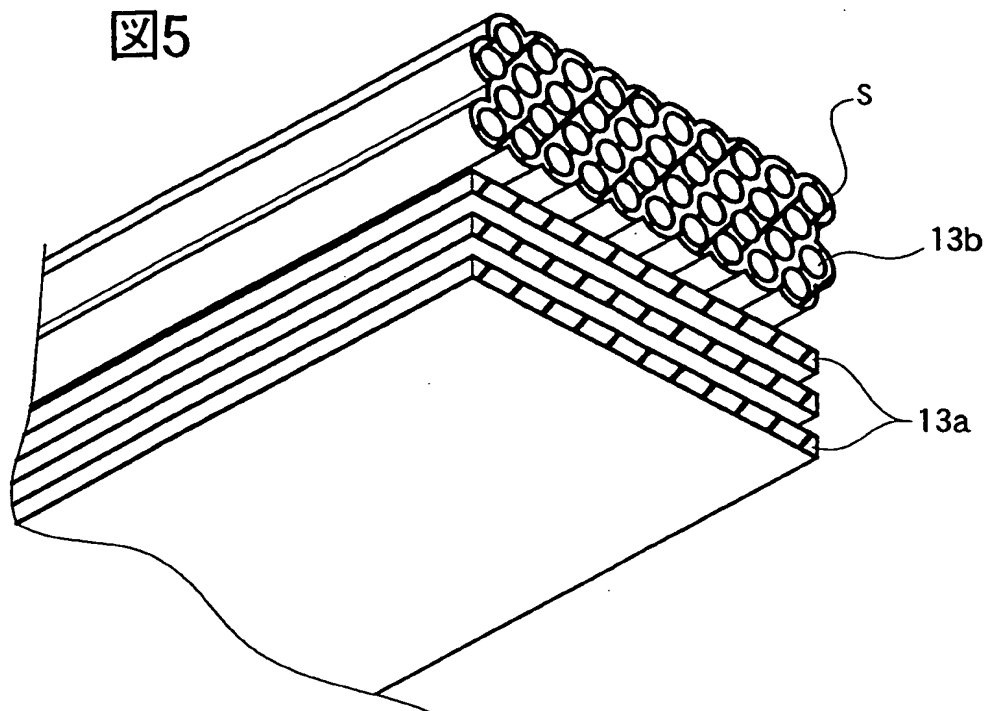


図6

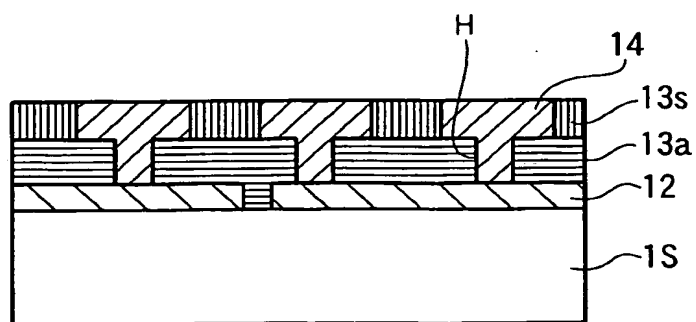




図7(a)

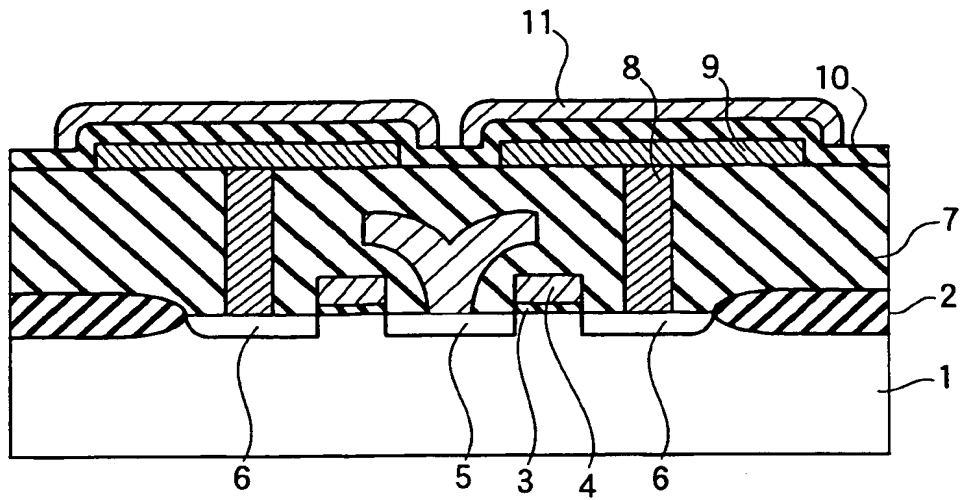


図7(b)

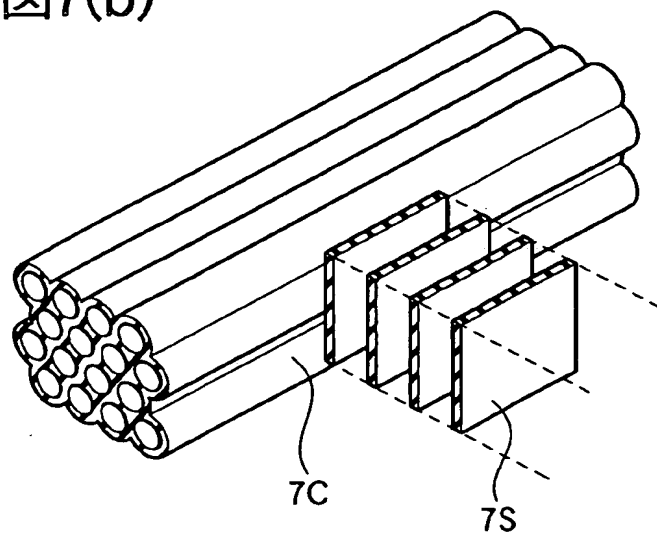


図8(a)

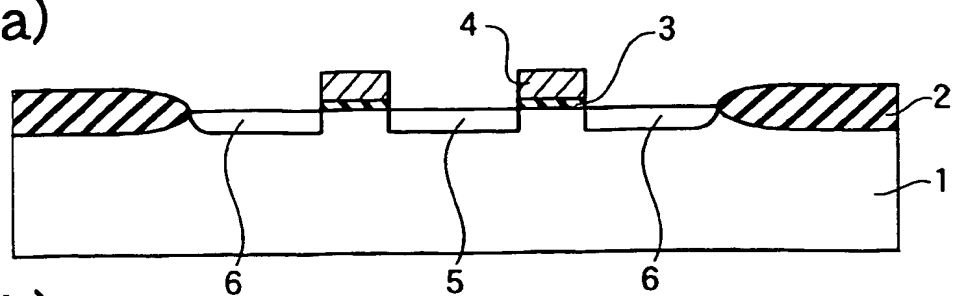


図8(b)

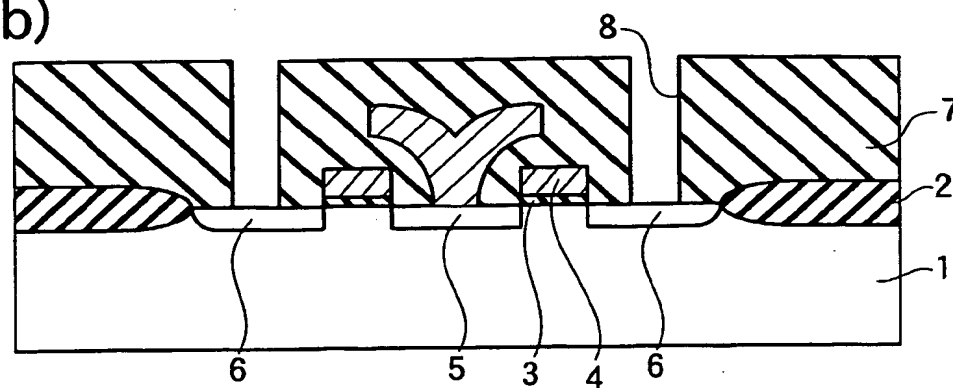


図8(c)

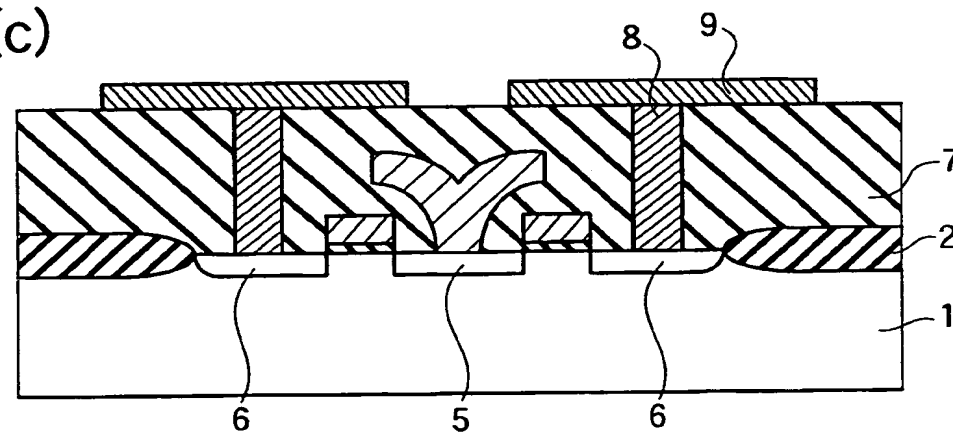


図8(d)

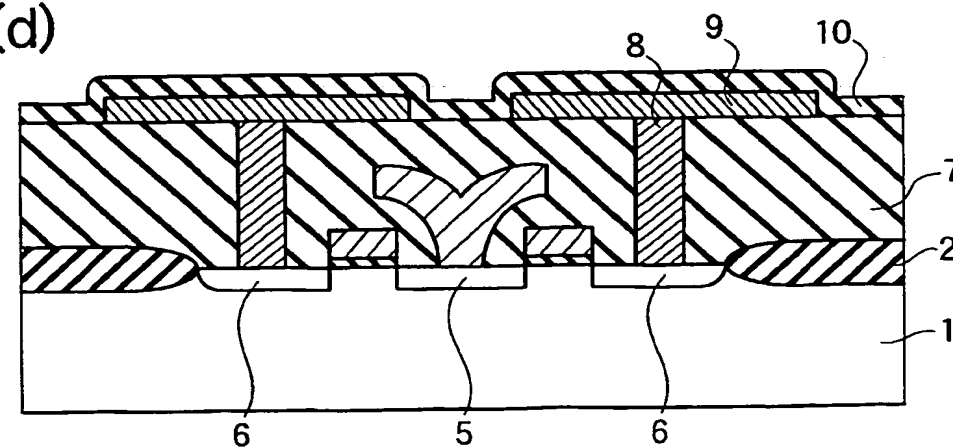


図9

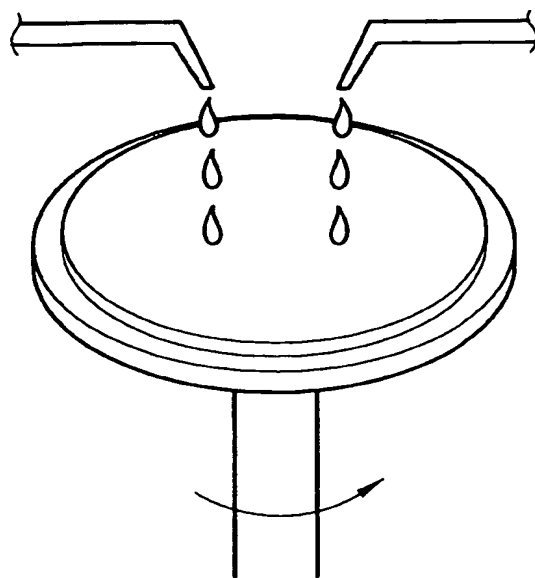


図10

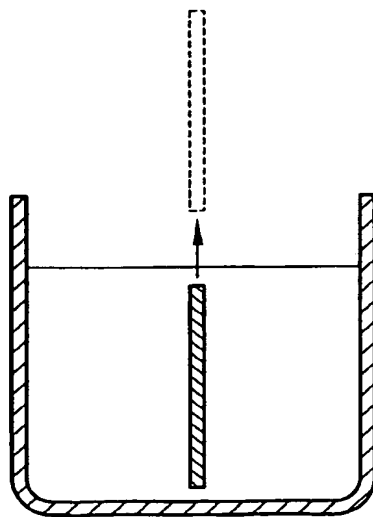


図11(a)

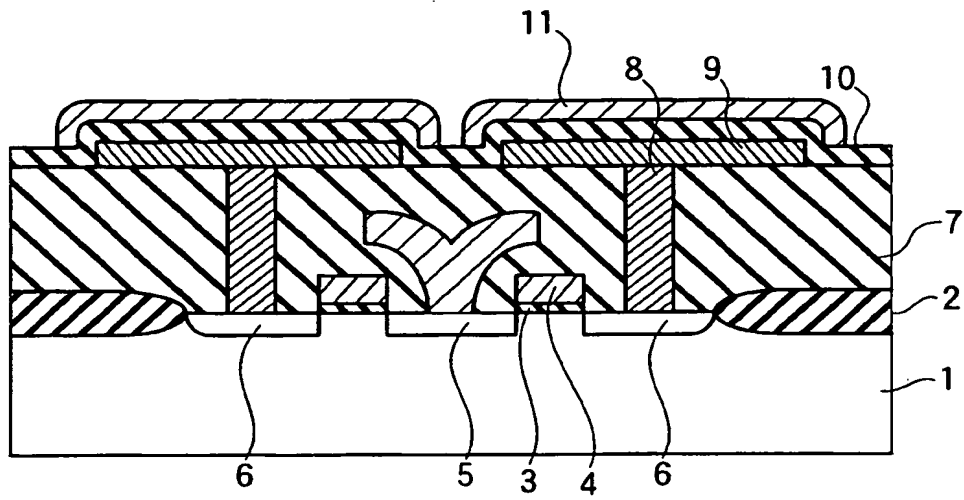


図11(b)

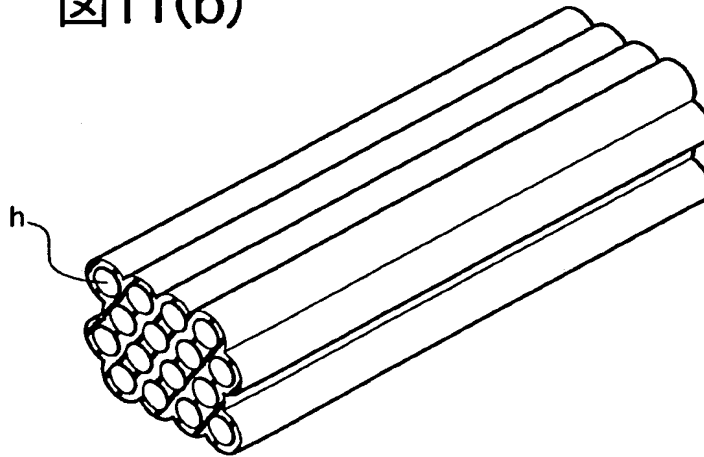


図12

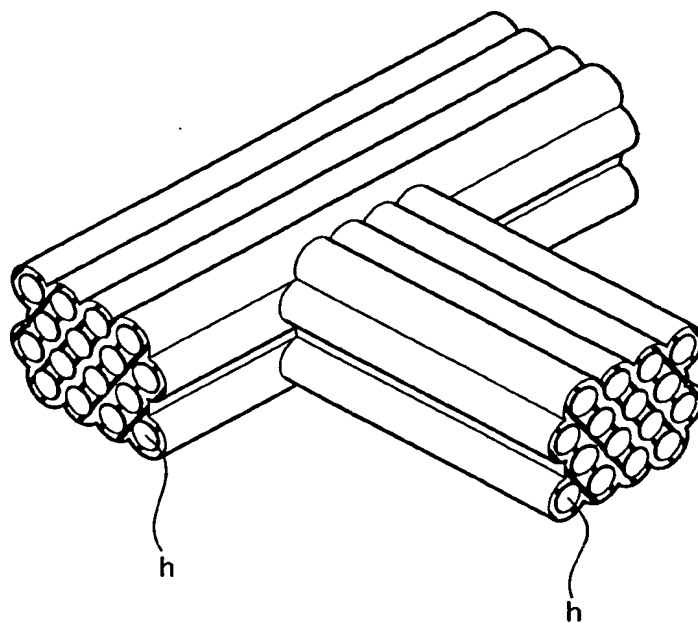


図13

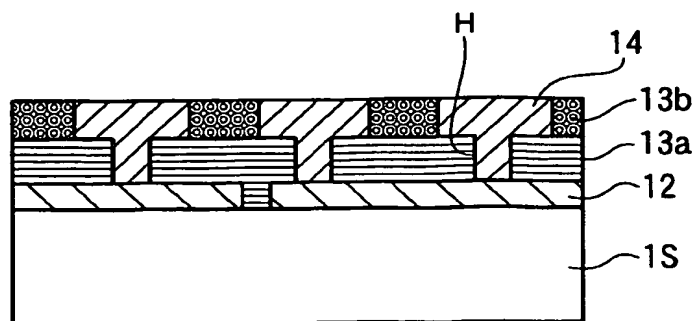


図14(a)

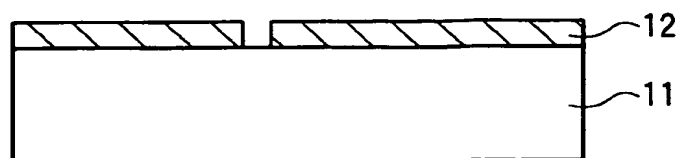


図14(b)

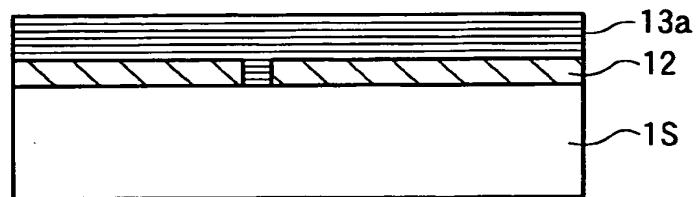


図14(c)

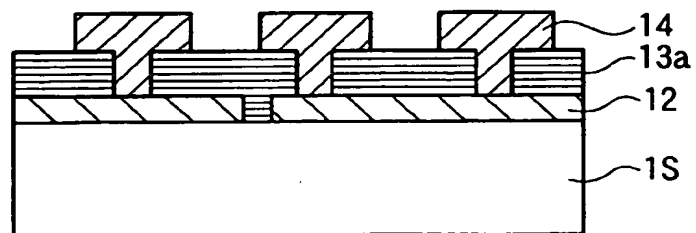
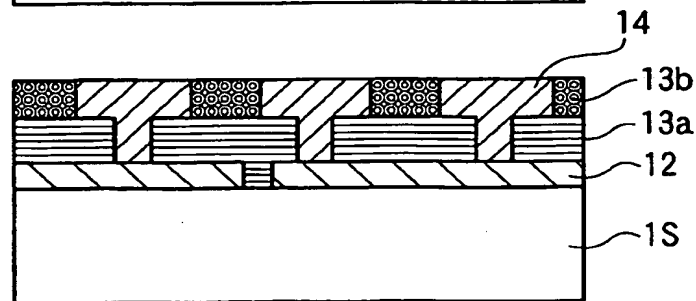


図14(d)



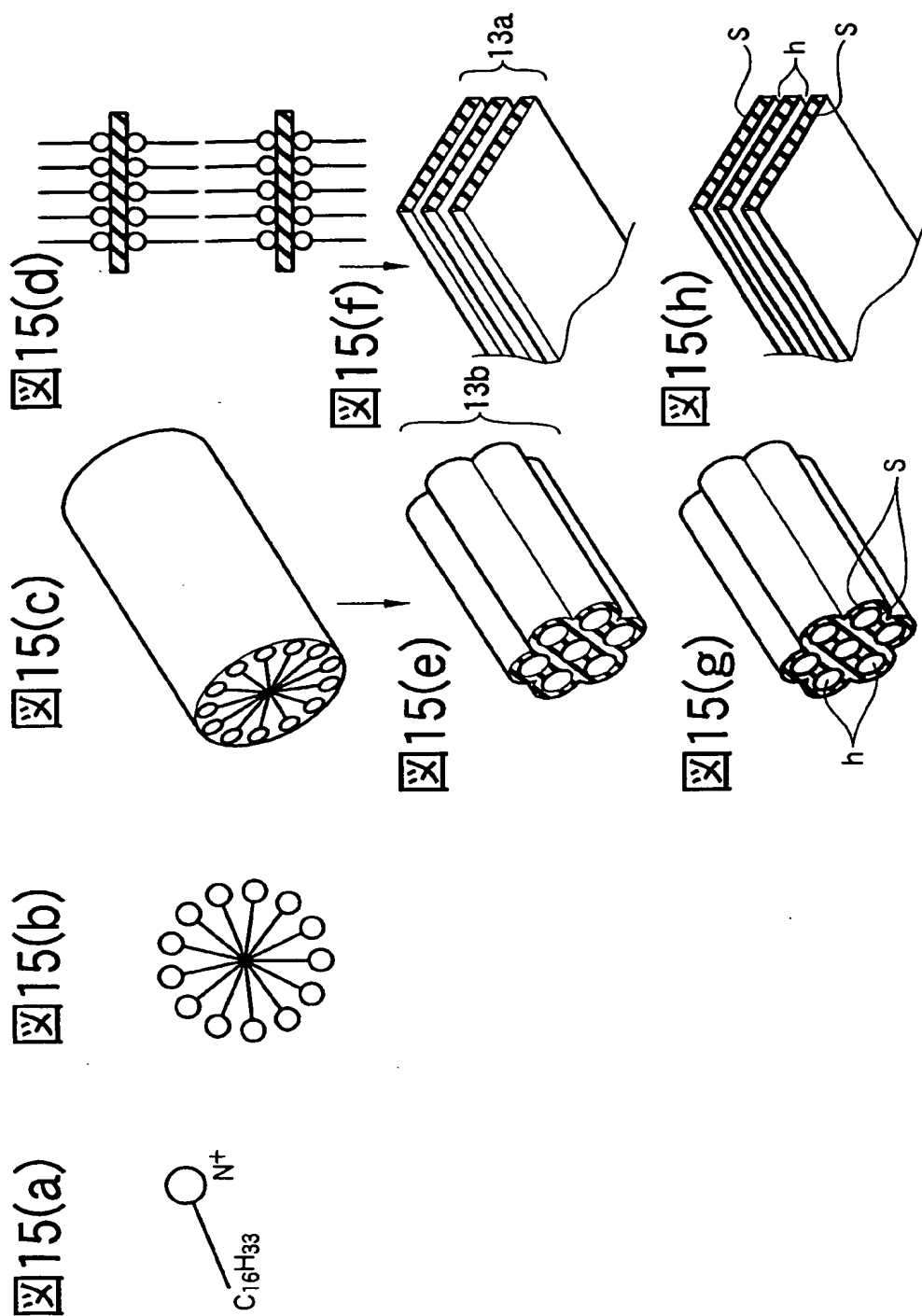


図16

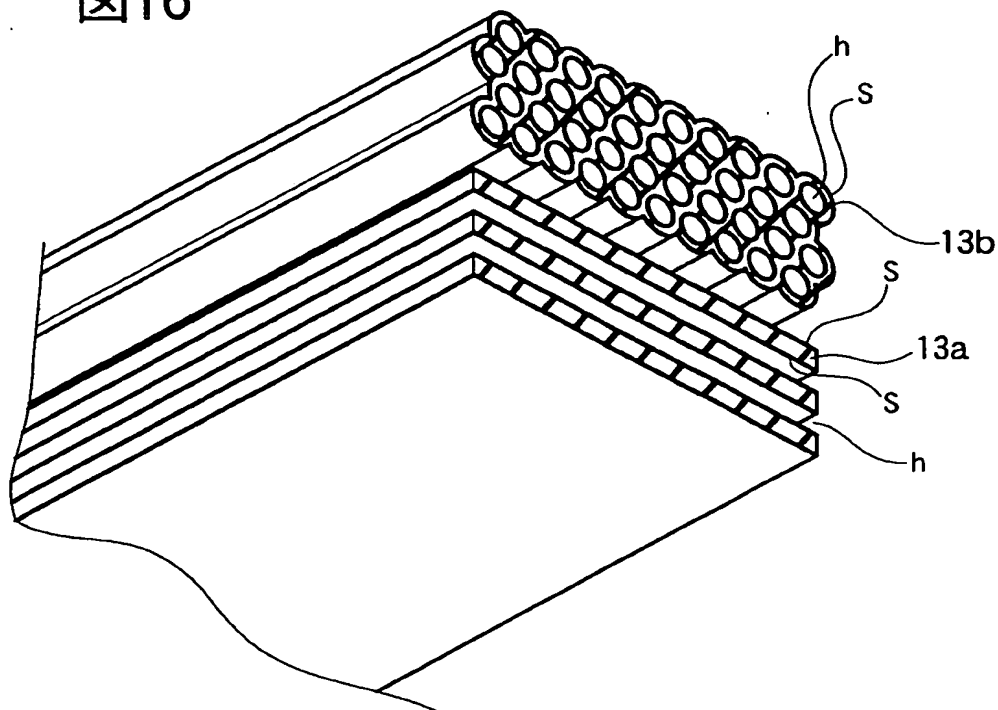


図17

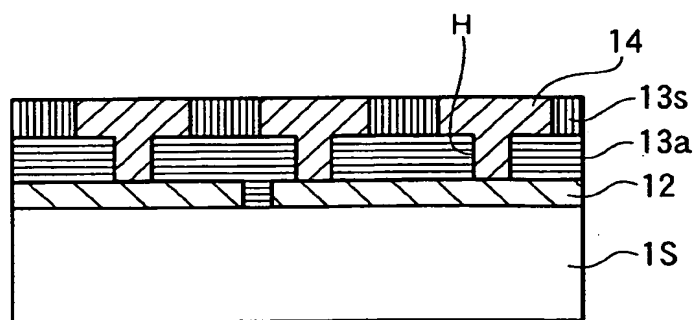




図18(a)

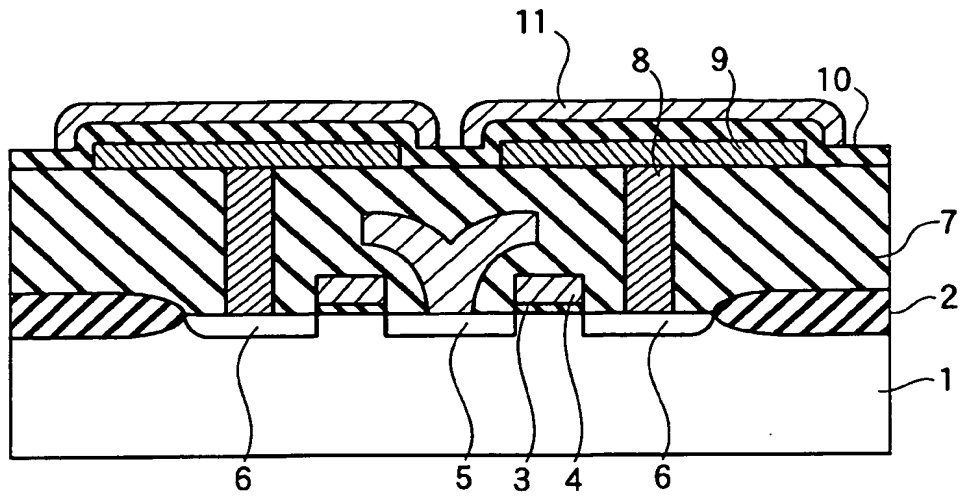


図18(b)

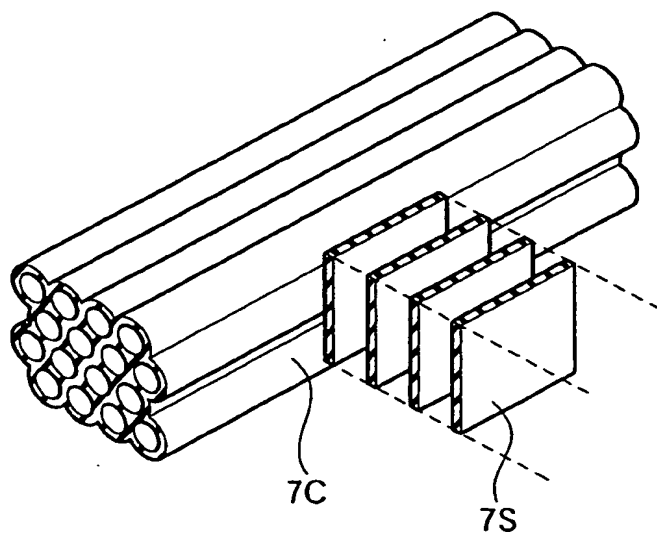


図19(a)

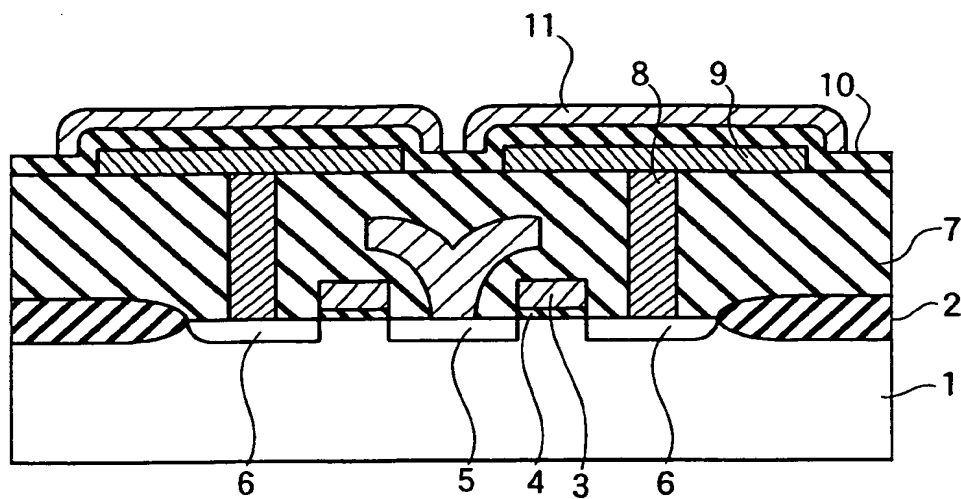


図19(b)

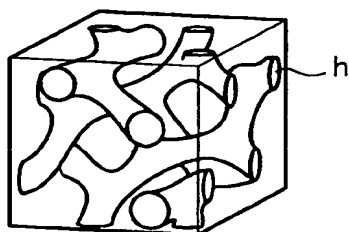


図19(c)

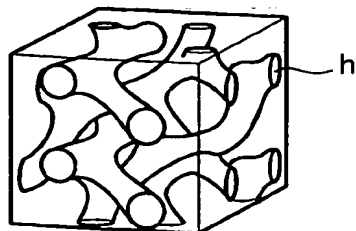


図20(a)

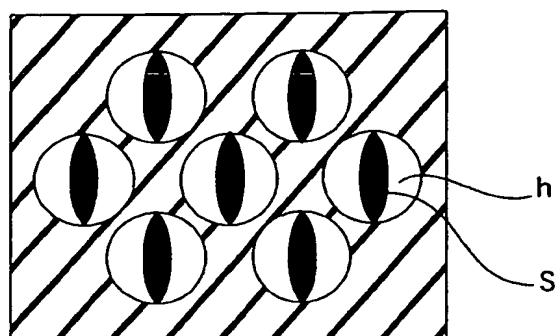


図20(b)

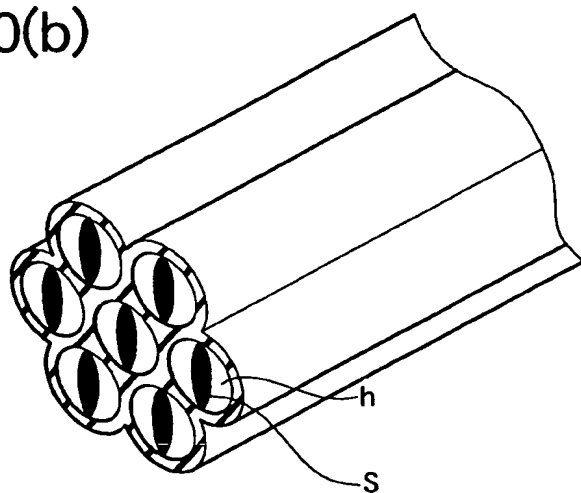


図21

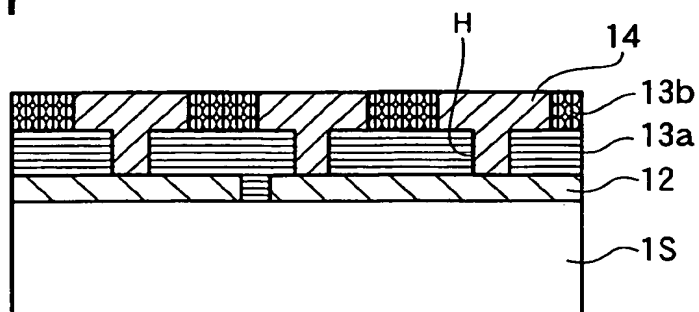


図22(a)

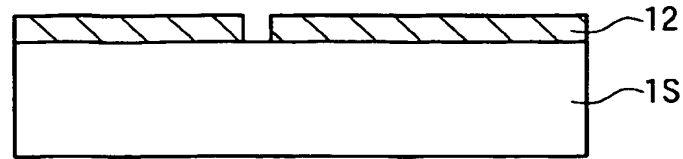


図22(b)

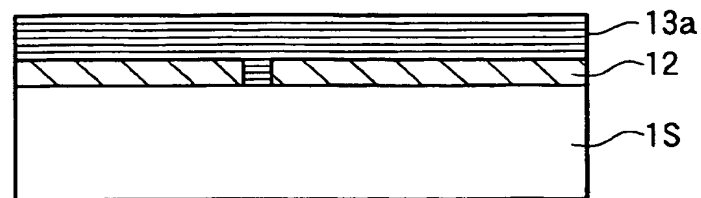


図22(c)

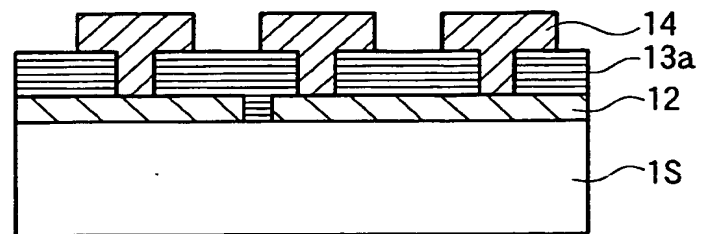
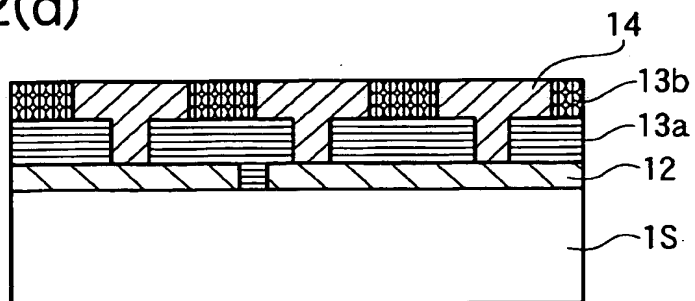


図22(d)



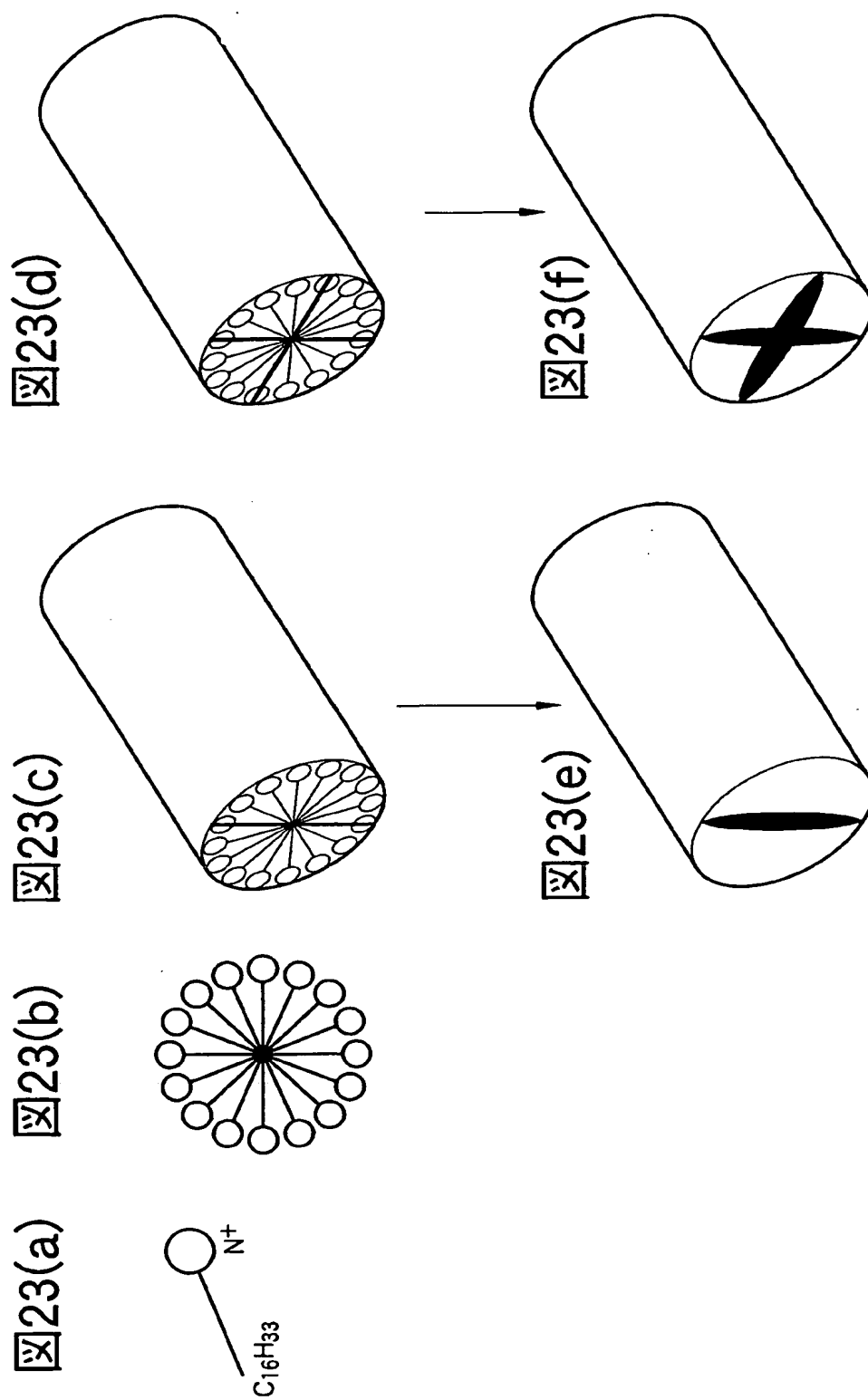


図24

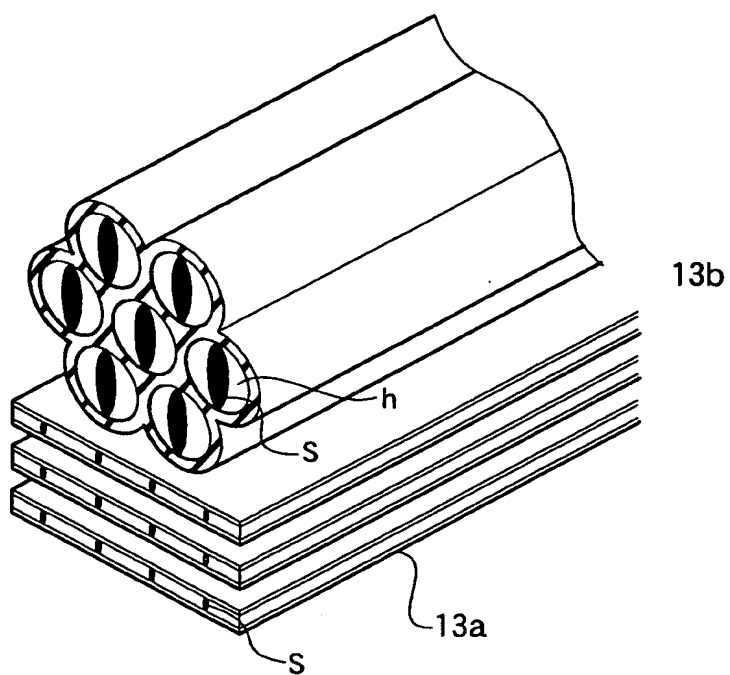


図25(c)

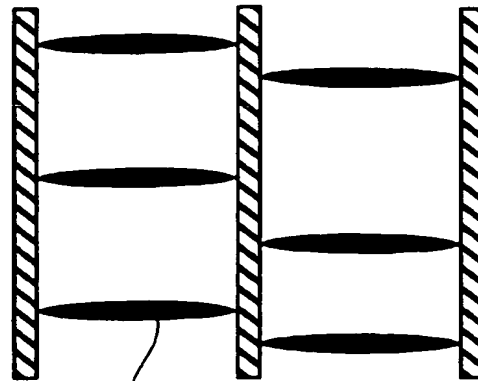


図25(b)

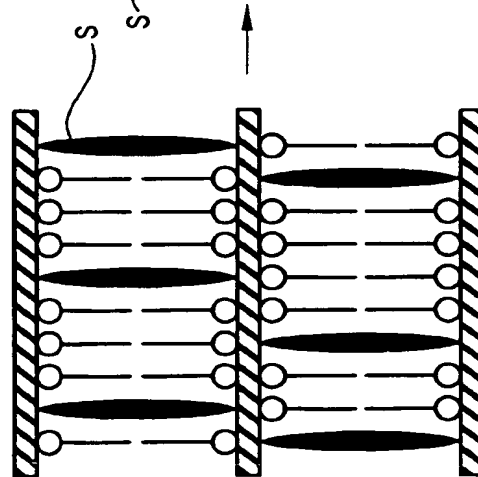


図25(a)

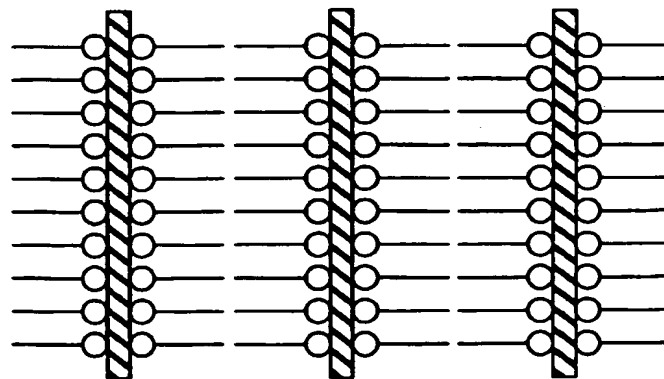


図26(a)

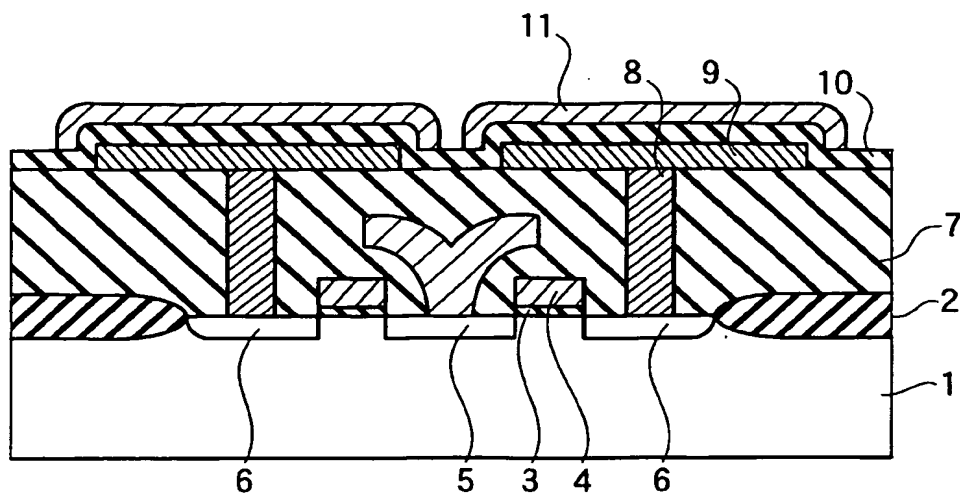


図26(b)

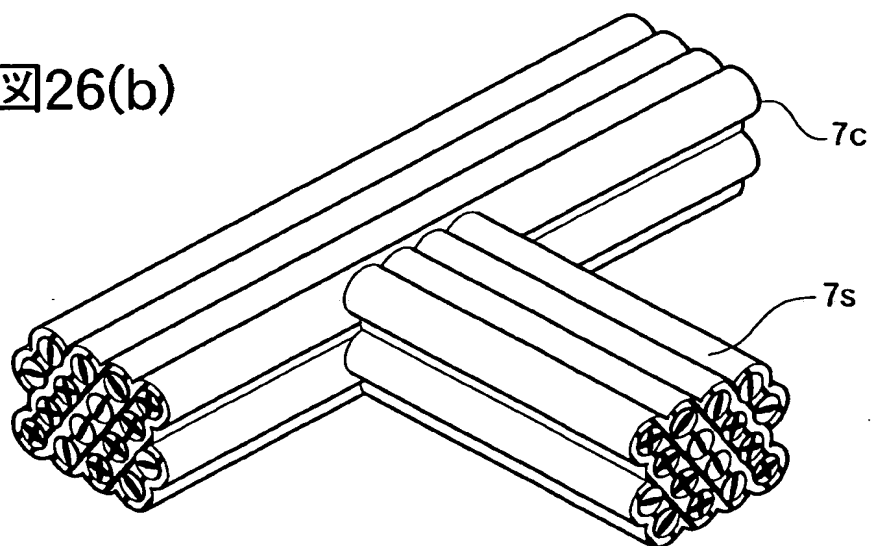




図27

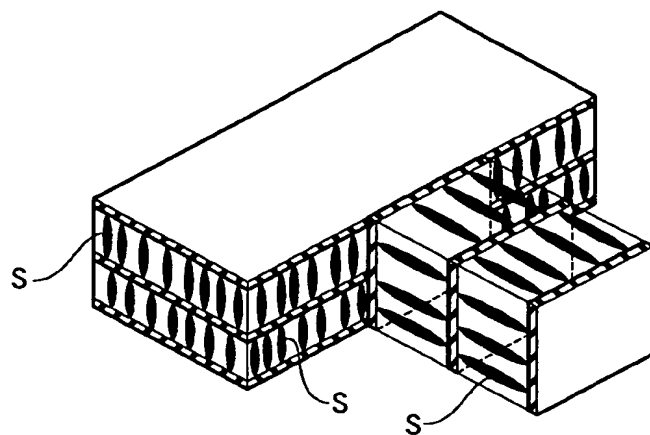


図28

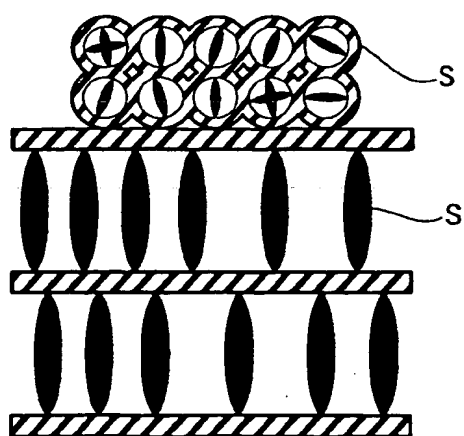


図29

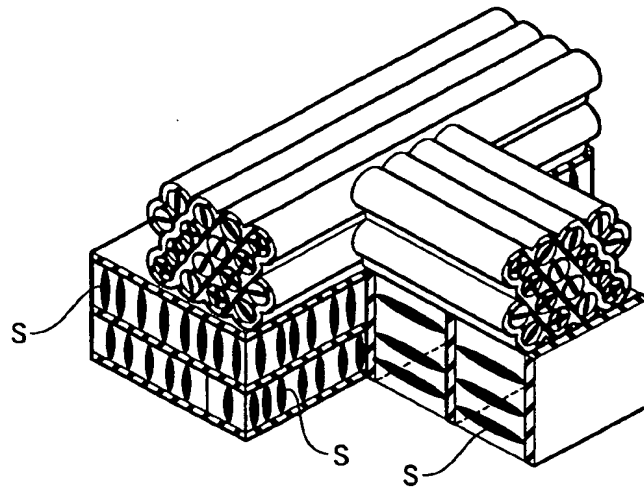
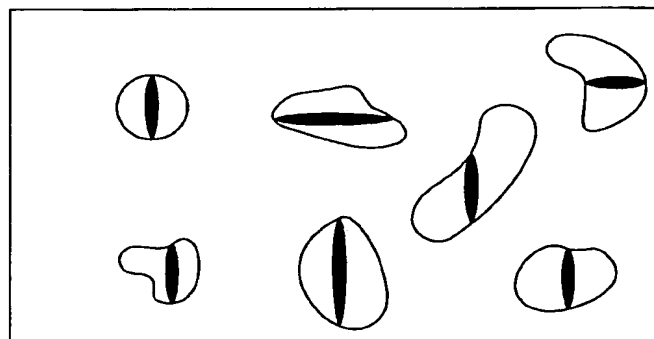


図30



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
JP02/06508

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/316, H01L21/768

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/316, H01L21/768

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1094506 A2 (Applied Materials, Inc.), 05 April, 2001 (05.04.01), Par. Nos. [0018] to [0028]; Fig. 3	1, 6, 19, 21-26, 44-45
A	Par. Nos. [0018] to [0028]; Fig. 3 & JP 2001-185547 A Par. Nos. [0019] to [0028]; Fig. 3	2-5, 7-18, 20, 27-43, 46
P, X	EP 1124252 A2 (Applied Materials, Inc.), 16 August, 2001 (16.08.01), Par. Nos. [0132] to [0142]; Fig. 13 & JP 2002-33314 A2 Par. Nos. [0104] to [0114]; Fig. 13	1, 6, 19, 21-26, 44-45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
02 October, 2002 (02.10.02)

Date of mailing of the international search report  
15 October, 2002 (15.10.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP02/06508

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 01/75957 A1 (Kabushiki Kaisha Arubakku), 11 October, 2001 (11.10.01), Description, page 3, line 1 to page 24, line 14 & JP 2001-351911 A & JP 2002-164338 A & JP 2002-252223 A & JP 2002-252224 A & JP 2002-252225 A	1-2, 6, 19, 21-23, 44
E,X	JP 2002-217190 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 August, 2002 (02.08.02), Par. Nos. [0005] to [0017] (Family: none)	19, 21-22
X	JP 2001-118841 A (Asahi Kasei Corp.), 27 April, 2001 (27.04.01), Par. Nos. [0011] to [0044] (Family: none)	1, 6, 26, 45
A	Yunfeng LU, Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip- coating, Nature, 1997, Vol.389, pages 364 to 368	1-2, 16, 18-22, 26-27, 45
A	Alan SELLINGER, Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre, Nature, 1998, Vol.394, pages 256 to 260	1-2, 16, 18-22, 26-27, 45

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/316, H01L 21/768

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/316, H01L 21/768

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1094506 A2 (Applied Materials, Inc.) 2001.04.05 [0018]-[0028], Fig.3	1, 6, 19, 21-26, 44-45
A	[0018]-[0028], Fig.3  & JP 2001-185547 A, 【0019】 - 【0028】 , 図3	2-5, 7-18, 20, 27-43, 46

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.02

国際調査報告の発送日

15.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫



4R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	EP 1124252 A2 (Applied Materials, Inc.) 2001. 08. 16, [0132]-[0142], Fig. 13 & JP 2002-33314 A2, 【0104】 - 【0114】 , 図 13	1, 6, 19, 21-26, 44-45
P, X	WO 01/75957 A1 (株式会社アルバック) 2001. 10. 11, 明細書第3頁第1行-第24頁第14行 & JP 2001-351911 A & JP 2002-164338 A & JP 2002-252223 A & JP 2002-252224 A & JP 2002-252225 A	1-2, 6, 19, 21-23, 44
E, X	JP 2002-217190 A (日立化成工業株式会社) 2002. 08. 02, 段落番号【0005】 - 【0017】 (ファミリーなし)	19, 21-22
X	JP 2001-118841 A (旭化成株式会社) 2001. 04. 27, 段落番号【0011】 - 【0044】 (ファミリーなし)	1, 6, 26, 45
A	Yunfeng LU, Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, Nature, 1997, Vol. 389, pages 364-368	1-2, 16, 18-22, 26-27, 45
A	Alan SELLINGER, Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre, Nature, 1998, Vol. 394, pages 256-260	1-2, 16, 18-22, 26-27, 45

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)